This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

+ *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.
+ *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.
+ *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.
+ *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at http://books.google.com/

Google

Über dieses Buch

Dies ist ein digitales Exemplar eines Buches, das seit Generationen in den Regalen der Bibliotheken aufbewahrt wurde, bevor es von Google im Rahmen eines Projekts, mit dem die Bücher dieser Welt online verfügbar gemacht werden sollen, sorgfältig gescannt wurde.

Das Buch hat das Urheberrecht überdauert und kann nun öffentlich zugänglich gemacht werden. Ein öffentlich zugängliches Buch ist ein Buch, das niemals Urheberrechten unterlag oder bei dem die Schutzfrist des Urheberrechts abgelaufen ist. Ob ein Buch öffentlich zugänglich ist, kann von Land zu Land unterschiedlich sein. Öffentlich zugängliche Bücher sind unser Tor zur Vergangenheit und stellen ein geschichtliches, kulturelles und wissenschaftliches Vermögen dar, das häufig nur schwierig zu entdecken ist.

Gebrauchsspuren, Anmerkungen und andere Randbemerkungen, die im Originalband enthalten sind, finden sich auch in dieser Datei – eine Erinnerung an die lange Reise, die das Buch vom Verleger zu einer Bibliothek und weiter zu Ihnen hinter sich gebracht hat.

Nutzungsrichtlinien

Google ist stolz, mit Bibliotheken in partnerschaftlicher Zusammenarbeit öffentlich zugängliches Material zu digitalisieren und einer breiten Masse zugänglich zu machen. Öffentlich zugängliche Bücher gehören der Öffentlichkeit, und wir sind nur ihre Hüter. Nichtsdestotrotz ist diese Arbeit kostspielig. Um diese Ressource weiterhin zur Verfügung stellen zu können, haben wir Schritte unternommen, um den Missbrauch durch kommerzielle Parteien zu verhindern. Dazu gehören technische Einschränkungen für automatisierte Abfragen.

Wir bitten Sie um Einhaltung folgender Richtlinien:

+ *Nutzung der Dateien zu nichtkommerziellen Zwecken* Wir haben Google Buchsuche für Endanwender konzipiert und möchten, dass Sie diese Dateien nur für persönliche, nichtkommerzielle Zwecke verwenden.
+ *Keine automatisierten Abfragen* Senden Sie keine automatisierten Abfragen irgendwelcher Art an das Google-System. Wenn Sie Recherchen über maschinelle Übersetzung, optische Zeichenerkennung oder andere Bereiche durchführen, in denen der Zugang zu Text in großen Mengen nützlich ist, wenden Sie sich bitte an uns. Wir fördern die Nutzung des öffentlich zugänglichen Materials für diese Zwecke und können Ihnen unter Umständen helfen.
+ *Beibehaltung von Google-Markenelementen* Das "Wasserzeichen" von Google, das Sie in jeder Datei finden, ist wichtig zur Information über dieses Projekt und hilft den Anwendern weiteres Material über Google Buchsuche zu finden. Bitte entfernen Sie das Wasserzeichen nicht.
+ *Bewegen Sie sich innerhalb der Legalität* Unabhängig von Ihrem Verwendungszweck müssen Sie sich Ihrer Verantwortung bewusst sein, sicherzustellen, dass Ihre Nutzung legal ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass ein Buch, das nach unserem Dafürhalten für Nutzer in den USA öffentlich zugänglich ist, auch für Nutzer in anderen Ländern öffentlich zugänglich ist. Ob ein Buch noch dem Urheberrecht unterliegt, ist von Land zu Land verschieden. Wir können keine Beratung leisten, ob eine bestimmte Nutzung eines bestimmten Buches gesetzlich zulässig ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass das Erscheinen eines Buchs in Google Buchsuche bedeutet, dass es in jeder Form und überall auf der Welt verwendet werden kann. Eine Urheberrechtsverletzung kann schwerwiegende Folgen haben.

Über Google Buchsuche

Das Ziel von Google besteht darin, die weltweiten Informationen zu organisieren und allgemein nutzbar und zugänglich zu machen. Google Buchsuche hilft Lesern dabei, die Bücher dieser Welt zu entdecken, und unterstützt Autoren und Verleger dabei, neue Zielgruppen zu erreichen. Den gesamten Buchtext können Sie im Internet unter `http://books.google.com` durchsuchen.

NYPL RESEARCH LIBRARIES
3 3433 06641466 9

[redacted]

[redacted]

[redacted]

14. 20 Ak
13

LEHRBUCH

DER

CHEMIE

NEBST EINEM ABRISS

DER

MINERALOGIE.

VON

DR. U. KREUSLER,

DOCENT FÜR AGRICULTURCHEMIE UND VORSTAND DES LABORATORIUMS DER VERSUCHS-STATION AN DER LANDWIRTHSCHAFTL. AKADEMIE POPPELSDORF-BONN.

MIT 53 IN DEN TEXT GEDRUCKTEN HOLZSCHNITTEN UND 17 LITHOGRAPH. TAFELN.

BERLIN.
VERLAG VON WIEGANDT, HEMPEL & PAREY
(PAUL PAREY).
1880.

THE NEW YORK
PUBLIC LIBRARY
115547A
ASTOR, LENOX AND
TILDEN FOUNDATION
R 1923 L

VORWORT.

Einer von amtlicher Stelle ergangenen Aufforderung, die chemischen und mineralogischen Disciplinen leicht fasslich zu bearbeiten, glaubte ich mich um so weniger entziehen zu sollen, als die zur Erledigung dieser, wenn ernst genommen, nicht leichten Aufgabe verstattete Frist in liberalster Weise bemessen ward.

Auch die Berechtigung eines neuen Lehrbuches schien mir, nach gewissen Richtungen wenigstens, kaum zweifelhaft, trotz der anerkannten Reichhaltigkeit unserer Unterrichtsliteratur. Die vorhandenen Lehrbücher verfolgen zumeist entweder eine rein theoretische, oder eine vorwiegend praktische Richtung; der vermittelnde Standpunkt, welcher Theorie und Erfahrung mit gleicher Sorgfalt behandelt, Altes mit Neuem, wo es Noth thut, verknüpft und versöhnt, dürfte vielfach vermisst werden.

In diesem Sinne auf einen Ausgleich von Gegensätzen bedacht, konnte Verfasser seine Aufgabe nicht darin suchen, ein „agrikulturchemisches" Lehrbuch zu schreiben; auch nicht eine „Chemie für Landwirthe" oder irgend welche specielle Berufsklasse. Es ward vielmehr dahin gestrebt, von den wichtigsten Thatsachen und Ansichten der bezügl. Gesammtwissenschaft ein gedrängtes, unparteiisch und möglichst verständlich gehaltenes Uebersichtsbild zu geben. Diese Absicht schliesst Beispiele praktischer Anwendung auf das tägliche Leben nicht aus. Die Landwirthschaft ist dabei — ihrer hochallgemeinen Bedeutung entsprechend — vorherrschend, jedoch nicht einseitig berücksichtigt worden. Handelte es sich bei der Entstehung des Buches zunächst darum, den Bedürfnissen des Landwirthes Rechnung zu tragen, so hege ich gleichwohl die Hoffnung, dass es auch für weitere Kreise sich brauchbar erweise.

Ueber Auswahl, Anordnung und Behandlung des Lehrstoffes seien in soweit einige Bemerkungen verstattet, als das Bedürfniss der Rechtfertigung vorliegen mag. — Ein „über die nächsten Schulzwecke hinausgehendes" Bildungsmittel war nicht wohl im Rahmen eines Compendiums abzufassen, zumal neben der anorganischen auch die organische Chemie und — auf ausdrücklich dahin geäusserten Wunsch — das Wichtigste aus der Mineralogie Gegenstand der Erörterung sein sollte. Die ausgesprochenen Ziele machten es ferner nothwendig, auch verwandte Gebiete (so insbesondere Physiologie, Geognosie und Geologie) wenigstens andeutungsweise zu berühren.

Im Hinblick auf die Menge des sonach erwachsenden Stoffes dürfte der Umfang des Buches wohl nicht zu gross erscheinen. Soweit es anging, suchte ich jede Weitschweifigkeit zu vermeiden. In manchen Fällen waren freilich eingehendere Erörterungen nicht zu entbehren; sollte doch nicht blos Memorirstoff gesammelt, sondern das Gebotene auch soweit erläutert werden, dass ein Schüler, dem die erste Anleitung geworden, oder der gebildete Laie im Stande sei, sich das Verständniss nöthigenfalls selbstständig zu erschliessen. — Auf gewisse äussere Hülfsmittel zur Erleichterung der Orientirung ward möglichste Sorgfalt verwendet; dahin gehören: übersichtliche Absätze, detaillirte Paragraphirung, charakteristische Druckarten und consequent wiederholte Hinweise auf etwa schon voraus gegangene Erörterungen; endlich ein sorgsam gearbeitetes Register.

Nicht der gesammte Inhalt des Buches ist, wie gesagt, unmittelbar für Unterrichtszwecke bestimmt. Das individuelle Ermessen des Lehrers — dem ich nach jeder Richtung den thunlichsten Spielraum gewahrt [redacted]

Zeit zu Gebote steht, lässt er sich schon beim mündlichen Vortrag kaum consequent durchführen. Die Anschauung des Experimentes aber durch dessen Beschreibung ersetzen zu wollen und aus fingirter Beobachtung den grundlegenden Thatbestand abzuleiten, scheint mir ein Umweg, der weiter abführt, als eine systematische Darstellung mit begleitendem Hinweis auf wirklich vorführbare Versuche. Ich habe mich demnach für die systematische Anordnung des Stoffes entschieden; das Experiment ist nicht grundsätzlich in den Vordergrund der Betrachtung gerückt, aber man wird sich leicht überzeugen, dass dessen Bedeutung nirgendwo unterschätzt ward. Ein ausführliches Eingehen auf die Technik des Experimentirens wollte mir freilich nach Zweck und Anlage des Buches nicht angemessen erscheinen, — ausgenommen einzelne Fälle, auf die ich besonderes Gewicht lege.*)

Die Reihenfolge ward so gewählt, wie sie nach Ansicht des Verfassers für ein Lehrbuch naturgemäss scheint. Sie soll damit keineswegs — und am wenigsten für den mündlichen Vortrag — als streng bindend erachtet werden. Auch nach dieser Richtung suchte ich die Anordnung so zu treffen, dass sie der Entscheidung des Lehrers nicht unnöthig vorgreift.

Auf den Inhalt selbst hier des Näheren einzugehen, darf ich mich mit Rücksicht auf Raumersparniss bescheiden, zumal ich meine Ansichten hierüber bereits an anderer Stelle darzulegen versuchte. In wie weit diese oder jene dem Hergebrachten widerstreitende Eigenthümlichkeit ihre Berechtigung haben mag oder nicht, muss sich beim Gebrauch des Buches herausstellen. — Jede sachlich gemeinte Beanstandung wird Verf. als eine Belehrung willkommen heissen und — soweit die oftmals zu Tage tretende Divergenz der Ansichten hier nicht eine Schranke setzt — im Interesse des Buches zu verwerthen suchen.

Einigen während der Bearbeitung laut gewordenen Wünschen wird man bereits Rechnung getragen finden. Mitunter stellten dieselben mich vor die Entscheidung: „entweder gar nicht, oder aber mit einer gewissen Ausführlichkeit." So lässt sich wohl darüber streiten, ob in einem Buche, welches die Mineralogie quasi nur nebensächlich, jedenfalls ganz elementar behandelt, der Krystallographie überhaupt ein Platz einzuräumen sei. Nachdem (auf Grund dahin geäusserter Wünsche) die Aufnahme einmal statuirt, glaubte ich indess auch einigermassen gründlich zu Werke gehen zu sollen, — nicht aus specieller Liebhaberei, sondern aus vollster Ueberzeugung von der gänzlichen Unfruchtbarkeit einer zu oberfläch-

*) Beispiele u. a. auf S. 3 und 51.

lichen Behandlung gerade bei dieser Materie. — Von der modernen Structurtheorie habe ich nicht eigentlich ihrer selbst willen, wohl aber als Mittel zum Zweck Gebrauch gemacht. Sie kommt erst da zur Erörterung, wo sie wesentliche Dienste verspricht, wird — zur Vermeidung dogmatischer Auffassung — zwar relativ recht ausführlich, indess doch nur gleichsam facultativ behandelt, insofern sie nirgends dazu gelangt, das wahre Fundament jeglicher Naturforschung, das Gebiet der Thatsachen zu überwuchern. Diese überall in den Vordergrund zu stellen, sie unparteiisch, nicht etwa „interessanten Verallgemeinerungen" zu Liebe — einseitig zu beleuchten, endlich bei ihrer Zusammenstellung durchweg auf die verlässlichsten Quellen zurückzugreifen, ist mein ernstes Bemühen gewesen.

Zum Schluss möchte ich die Bereitwilligkeit anerkennen, womit die Verlagshandlung meinen Wünschen bezüglich der äusseren Ausstattung Rechnung zu tragen sich angelegen sein liess. Was die bildliche Ausstattung betrifft, so blieb dieselbe geflissentlich auf das zum Verständniss unentbehrlich Erachtete beschränkt. Danach war einer ansehnlichen Zahl (nach eigenen Zeichnungen gefertigter) krystallographischer Abbildungen nicht wohl zu entrathen, während für die mit strengster Auswahl aufgenommenen Textillustrationen der Hauptsache nach bekannte gute Vorbilder zu Grunde gelegt werden durften.

Bonn, im October 1880.

[redacted]

INHALT.

Allgemeiner Theil.

Seite

Einleitung 1

Allgemeine chemische Begriffe und Gesetze 3
Zerlegung scheinbar gleichartiger Substanzen 3. Verbindungen und Elemente 6. Chemische Verwandtschaft 7. Constante Zusammensetzung der Verbindungen 9. Chemische Zersetzung 9. Wahlverwandtschaft 10.

Quantitätsverhältnisse bei chemischen Vorgängen 12
Atome und Molecüle 12. Relatives Gewicht der Atome; Verbindungsgewichte 13. Gesetz der constanten Proportionen, Gesetz der Multiplen 16. Berechnung der Atomgewichte auf Grund gegebener Atomverhältnisse 17. Uebersicht der Atomgewichte bekannterer Elemente 19.

Chemische Zeichensprache 20
Zeichen (Symbole) und Formeln 20. Chemische Gleichungen 21. Binäre und unitäre Schreibweise der Formeln; Doppelverbindungen 22.

Eintheilung der Elemente 23
Metalle und Nichtmetalle 23. Werthigkeit der Elemente, Verwandtschaftseinheiten 24. Chemische Aequivalente 25.

Aeussere Form des Stoffs. Grundzüge der Krystallkunde 26
Aggregatzustände 26. Auflösung, Absorption 27. Krystallisirte und amorphe Substanzen; Isomorphismus und Dimorphismus 29. Bedingungen der Krystallbildung 30. Unterscheidung der Krystallformen; Axen, Parameter 31. Krystallsysteme 32. Betrachtung der wichtigsten Hauptformen, Hemiedrieen und Combinationen bei den verschiedenen Systemen 33—44. Unvollkommenheiten der Krystalle, Verzerrung 45. Zwillinge, unregelmässige Verwachsung 46. Hülfsmittel für die Erkennung der Krystallformen 46.

Anorganische Chemie.

A. Nichtmetalle.

Sauerstoff 48
Eigenschaften 48. (Veränderliches Volum der Gase 49). Verbrennungserscheinungen, Oxydation 50. Sauerstoffverbindungen oder Oxyde; verschiedener Charakter derselben; Säuren und Basen 54. Salze 56. Vorkommen des Sauerstoffs 58. Darstellungsmethoden 59. (Gasbehälter 62). Bedeutung des Sauerstoffs 63. Ozon 65. Geschichtliches 68.

Wasserstoff 68
Eigenschaften und chemisches Verhalten 68. Knallgas 70. (Verbrennungswärme; Wirkung des Platinschwamms 71). Wasserstoff in der Natur; Darstellung desselben 72. Anwendung und Bedeutung 75.
Verbindungen des Wasserstoffs mit Sauerstoff: Wasserstoffoxyd oder Wasser; künstliche Bildung desselben 76. Analyse und Synthese 78.

Seite

Eigenschaften des reinen Wassers 81. Verhalten gegen andere Stoffe 84. Dissociation 88. Natürliche Wässer 89. Reinigung durch Destillation etc. 91. Allgemeinere Bedeutung 93. Wasserstoffhyperoxyd 94. Status nascendi 96. Contactwirkung 97.

Stickstoff 97

Eigenschaften, chemische Merkmale 97. Vorkommen und Bedeutung; Darstellungsmethoden 98. — Atmosphärische Luft 100.

Verbindungen mit Sauerstoff: Stickstoffpentoxyd; Salpetersäure 101. Stickstoffoxydul 109. Stickstoffoxyd 110. Stickstofftrioxyd, salpetrige Säure 113. Stickstoffperoxyd 116. — Stickstoff und Wasserstoff: Ammoniak 118.

Chlor 126

Eigenschaften 126. Darstellung 128. Vorkommen und Bedeutung 130.

Verbindungen: Chlorwasserstoff 131. (Chemische Wirkung des Lichtes 132). Darstellung und Eigenschaften 133. Halogene, Haloïdsäuren, Haloïdsalze 134. Königswasser 136. — Chlor und Sauerstoff: Chlorpentoxyd; Chlorsäure 137. Chlorheptoxyd; Ueberchlorsäure 139. Chlormonoxyd; unterchlorige Säure 140. Chlortrioxyd; chlorige Säure; Chlorperoxyd 141. — Chlorstickstoff 142.

Brom 143

Jod 146

Fluor 150

Schwefel 153

Eigenschaften 153. Vorkommen, Gewinnung 154. — Schwefeldioxyd; schweflige Säure 156. Schwefeltrioxyd; Schwefelsäure 158. Schwefelmonoxyd; unterschweflige Säure 166. Polythionsäuren 167. — Schwefel und Wasserstoff 167. Schwefel und Chlor 171. Sulfosäuren, Sulfobasen, Sulfosalze 172.

Selen 173

Tellur 175

Phosphor 175

Eigenschaften 175. Vorkommen, Darstellung 176. — Phosphorpentoxyd; Phosphorsäuren 178. Gewöhnliche Phosphorsäure 179. Metaphosphorsäure; Pyrophosphorsäure 182. Vorkommen und Bedeutung der Phosphorsäure 183. (Aeltere und neuere Formeln 184). Phosphortrioxyd; phosphorige Säure 186. Phosphormonoxyd; unterphosphorige Säure 187. — Phosphor nnd Wasserstoff 187. Phosphor und Chlor, Brom etc. 189.

Arsen 190

[redacted]

B. Metalle.

Seite

llgemeines 257
Verhalten gegen die Metalloïde 257. Verhalten der Metalle unter einander; Legirungen 259. Vorkommen und Gewinnung 260. Eintheilung der Metalle 261.

I. Leichte Metalle.

1) Metalle der Alkalien.

lium 261
Eigenschaften 261. Vorkommen, Darstellung 262. — Kaliumoxyd oder Kali; Kaliumhydroxyd 263. Kalium und Schwefel 264. — Kaliumsalze 266. Haloïdsalze: Chlorkalium, Jodkalium etc. 267. Cyankalium 268. — Sauerstoffsalze: Kalium und Kohlensäure; Pottasche 269. Schwefelsaures Kalium 270. Salpetersaures Kalium 271. Schiesspulver 272. Chlorsaures, unterchlorigsaures Kalium 273. Phosphorsaures, kieselsaures Kalium 274. Sulfosalze des Kaliums 275. — Merkmale der Kaliumverbindungen; allgemeinere Bedeutung des Kaliums („Kalis") 276.

trium 278
Eigenschaften etc. 278. Natriumoxyd oder Natron; Natriumhydroxyd 279. Natrium und Schwefel 279. Chlornatrium 279. Kohlensaures Natrium, Soda 282. Schwefelsaures Natrium 285. Schwefligsaures, unterschwefligsaures Natrium 286. Salpetersaures Natrium 286. Phosphorsaures Natrium 287. Kieselsaures, borsaures Natrium 288. Merkmale, Bedeutung der Natriumverbindungen 290.

bidium, Cäsium, Lithium 291

lgemeiner Charakter der Alkalimetalle; Alkalimetrie, Massanalyse . . . 292

nmoniumverbindungen 295
Ammoniumtheorie 295. Ammonium und Sauerstoff 297. Ammonium und Schwefel 298. Ammoniumsalze (Ammoniaksalze) 299. Merkmale 302.

2) Metalle der alkalischen Erden.

lcium 303
Vorkommen, Darstellung etc. 303. Calciumoxyd oder Kalk 303. Calciumhydroxyd 304. Calcium und Schwefel 306. Chlorcalcium, Fluorcalcium 306. Kohlensaures Calcium 307. Schwefelsaures Calcium 309. Salpetersaures, unterchlorigsaures Calcium 310. Calcium und Phosphorsäure; Superphosphate etc. 311. Merkmale der Calciumverbindungen 316. Physiologische und landwirthschaftliche Bedeutung 316.

ryum 318

ontium 320

gnesium 321
Vorkommen 321. Darstellung, Eigenschaften 322. Magnesiumoxyd oder Magnesia; Magnesiumhydroxyd 322. Magnesiumsalze 323. Merkmale 326. Bedeutung 327.

ckblick auf die Metalle der alkalischen Erden 327

3) Metalle der eigentlichen Erden.

uminium 328
Vorkommen, Darstellung, Eigenschaften 328. Aluminiumoxyd oder Thonerde 329. Aluminiumhydroxyd 330. Chloraluminium etc. 331. Schwefelsaures Aluminium; Alaune 332. Phosphorsaures, Kieselsaures Aluminium 335. Natürliche Aluminiumsilicate; Art ihres Vorkommens 335. Thon 337. Cäment 338. Ultramarin 339. Aluminate 339. Merkmale der Aluminiumverbindungen 340. Physiologische und agronomische Bedeutung 340.

yllium 341

konium, Thorium, Cerium, Lanthan, Didym, Erbium, Yttrium 342

II. Schwere Metalle.

1) Unedle Schwermetalle.

Eisen

Vorkommen, Darstellung 343. Gusseisen, Schmiedeeisen, Stahl 344. Chemisches Verhalten 345. Reciproke Verwandtschaft, Massenwirkung 346. — Eisen und Sauerstoff 347. Eisen und Schwefel 349. Eisensalze 350. Merkmale der Eisenverbindungen 355. Cyanverbindungen des Eisens 356. Metallurgische Eisengewinnung 360. Physiologische Bedeutung 362.

Mangan

Chrom

Uran

Kobalt und Nickel

Rückblick auf die Metalle der Eisengruppe

Zink

Vorkommen, Gewinnung 379. Eigenschaften, Anwendung 380. Verbindungen 381.

Cadmium

Indium, Gallium

Blei

Vorkommen 384. Eigenschaften, Verwendung; Legirungen 385. Blei und Sauerstoff 386. Blei und Schwefel 387. Bleisalze 387. Bleizucker, Bleiweiss 388. Merkmale der Bleiverbindungen 390. Metallurgische Bleigewinnung 391.

Thallium

Zinn

Vorkommen und Gewinnung, Eigenschaften 393. Zinnlegirungen 394. Zinn und Sauerstoff 394. Zinn und Schwefel 396. Zinnsalze 396. Merkmale 397.

Wismuth

Kupfer

Vorkommen 400. Gewinnung, Eigenschaften, Verwendung 401. Legirungen 402. Kupfer und Sauerstoff; Kupfer und Schwefel 403. Kupfersalze; Galvanoplastik 404. Ammoniakalische Kupferverbindungen 406. Merkmale 407.

Quecksilber

Vorkommen, Gewinnung, Eigenschaften 408. Amalgame 409. Quecksilber und Sauerstoff 409. Quecksilber und Schwefel 410. Quecksilbersalze 411. Quecksilberammoniumverbindungen 413. Merkmale 414.

Wolfram, Molybdän

[redacted]

Seite

gewicht des Stickstoffs 443. Beziehungen zwischen Dampfdichte und Moleculargewicht der Verbindungen 444. Avogadro's Gesetz 446. Moleculargrösse einfacher Gase 446. Abweichungen bezüglich des Phosphors, Arsens, Quecksilbers und Cadmiums 447. Beispiele der Berechnung von Atom- und Moleculargewichten 448. Sonstige Hülfsmittel für deren Feststellung 450. Atomwärme 451.

ziehungen der Atomgewichte zu den Eigenschaften der Elemente . . . 451

Atomgewichte chemisch ähnlicher Elemente; Triaden 452. Periodisches System der Elemente 453.

Organische Chemie.

Allgemeines.

ıleitende Betrachtungen 455

Bedeutung des Namens 455. Begriff der organischen Chemie 456. Bestandtheile der organischen Verbindungen 456. Allgemeiner Charakter derselben 457.

mittelung der chemischen Zusammensetzung; Elementaranalyse 457

Qualitative Elementaranalyse 457. Quantitative Elementaranalyse: Bestimmung des Kohlenstoffs und Wasserstoffs 458; des Stickstoffs 461; des Sauerstoffs 464.

ıfstellung chemischer Formeln 464

Verhältnissformel 464. Molecularformel 465. Ermittelung derselben auf Grund der Bestimmung der Dampfdichte 465. Sonstige Mittel hierfür 466.

nstitution der organischen Verbindungen 467

Isomerie 467. Polymere und eigentlich isomere Verbindungen 468. Verschiedenheit der Constitution 468. Constitutionsformeln; theoretische oder rationelle, im Gegensatz zu den empirischen Formeln 468. Aufstellung theoretischer Formeln 469. Wesen und Bedeutung der Radicale 471. — Substitution 473.

genthümlichkeiten des Kohlenstoffatoms; Theorie der Structur 475

Wechselseitige Anziehung der Atome 475. Erklärung der Werthigkeit 476. Gesättigte und ungesättigte Verbindungen (Radicale) 476. Gegenseitige Anziehung gleichartiger Atome 478. Verschiedene Art der Atomverknüpfung 478. Wechsel der Werthigkeit 479. Verkettung der Kohlenstoffatome 480. Grundlagen der Structurtheorie 481.

fahrungsgesetzmässigkeiten bezüglich der Zusammensetzung organischer Verbindungen; homologe Reihen 483

trachtung der homologen Reihen vom Standpunkt der Structurtheorie . 484

Reihe des Methans 484; des Aethylens 484; des Methylalkohols 485; der Ameisensäure 486; des Benzols 488. — Ableitung isomerer Verbindungen 489.

rhalten anderweitiger Elemente (Analogie zwischen Kohlenstoff und Silicium etc. 493

dung und Zersetzung organischer Verbindungen 495

Entstehung derselben 495. Zersetzungsweisen 496. Allgemeines Verhalten gegen chemische Mittel 496. Einfluss der Hitze 498. Verwesung 498. Gährung und Fäulniss 498. Bedingungen der Gährung und Fäulniss 499. Gährungserreger, Fermente 500. Antiseptische Mittel 501. Geformte und ungeformte Fermente 501. Zusammenwirken von Verwesung und Fäulniss 502.

ıtheilung der organischen Verbindungen 503

A. Theoretisch genauer erforschte Verbindungen.

I. Methanderivate.

Kohlenwasserstoffe und einatomige Derivate derselben.

I. Gruppe des Methan.

hlenwasserstoffe der Methanreihe 504

Allgemeines 505. Methan oder Sumpfgas 505. Aethan, Propan etc. 506. Petroleum 506. Paraffin 507.

Alkohole. Einatomige Alkohole der Methanreihe . . . . 507.
Aethylalkohol oder Weingeist 508. Methylalkohol oder Holzgeist 512. Amylalkohol, Fuselöl 512.
Alkoholradicale und deren Verbindungen . . . .
Oxyde der Alkoholradicale oder Aether 514. Aethyläther etc. 514. — Sulfide und Hydrosulfide oder Thioäther und Mercaptane 515. — Salzartige Verbindungen: zusammengesetzte Aether oder Ester 516. Ester der Salpeter- und salpetrigen Säure 516. Ester der Schwefelsäure, Phosphorsäure etc. 517. Haloïdäther: Methylchlorid etc. 517. Substituirte Haloïdäther: Chloroform etc. 518. Kohlenstoffchloride 519. — Ammoniakartige Verbindungen, Amine 519. Methylamin etc. 520. Ammoniumbasen 521. — Phosphine, Phosphoniumverbiudungen 522. Arsine, Kakodylververbindungen 522. — Metallverbindungen der Alkoholradicale 522. Alkoholate 523.
Einbasische Säuren der Methanreihe (Reihe der fetten Säuren) . . . . .
Essigsäure 524. Salze derselben 526. Ester derselben: Essigäther etc. 527. — Ameisensäure 528. Buttersäure 529. Valeriansäure etc. 530. Eigentliche Fettsäuren: Palmitinsäure, Stearinsäure etc. 531.
Säureradicale und Verbindungen derselben . . . .
Oxyde der Säureradicale; Anhydride der Essigsäure etc. 534. Haloïdverbindungen: Acetylchlorid 535. Ammoniakartige Verbindungen, Amide 535. Acetamid 536. Substituirte Säuren 536. Amidosäuren: Glycocoll, Leucin etc. 537.
Aldehyde; Aldehyde der Fettsäurereihe . . . .
Essigsäurealdehyd 539. Chloral 539. — Ketone; Aceton 539.

II. Gruppe des Aethylen.

Kohlenwasserstoffe der Aethylenreihe . . . .
Aethylen oder ölbildendes Gas 540. Propylen, Butylen etc. 540.
Einatomige Alkohole; Allylalkohol . . . .
Sonstige Verbindungen des Radicales Allyl (Knoblauchöl, Senföl etc.) . .
Einbasische Säuren der Aethylengruppe (Acrylsäure, Oelsäure etc.) . . .
Aldehyde (Acroleïn) . . . .

III. Gruppe des Acetylen.

Kohlenwasserstoffe der Acetylenreihe (Acetylen und Homologe desselben) .
Alkohole und Säuren der Acetylenreihe . . . .

[redacted]

Fünfatomige Derivate der Kohlenwasserstoffe. Seite
ünfatomige Säuren (Aposorbinsäure) 566

Sechsatomige Derivate der Kohlenwasserstoffe.
echsatomige Alkohole (Mannit etc.) 566
echsatomige Säuren (Mannit-, Zucker-, Schleimsäure) 567

Cyanverbindungen.
Cyan, Cyanwasserstoff 567. Cyansäure, Sulfocyansäure, Knallsäure 568. Cyanursäure 569.

Derivate der Kohlensäure.
Carbonylchlorid, Carbonylsulfid 569. Carbamid oder Harnstoff 570. Carbaminsäure 571. Harnsäure 571. Alloxan, Alloxantin, Murexid, Allantoïn, Xanthin 572. Sarkin, Guanin, Kreatin, Kreatinin 573.

II. Benzolderivate.
Gesättigte Benzolderivate.
ohlenwasserstoffe der Benzolreihe 574
Benzol 574. Toluol 575. Xylole, Cumole, Cymole 576.
bstitutionsprodukte der Benzolreihe 577
Gechlortes Benzol 577. Nitrobenzol 577. Nitrotoluole 578. Amidobenzol oder Anilin 578. Toluidin 578. Anilinfarbstoffe 579.
koholartige Verbindungen; Phenole 580
Einatomige Phenole: Benzolphenol oder Carbolsäure 580. Kresol, Thymol 581 Kreosot 582. Trinitrophenol oder Pikrinsäure 582. — Zweiatomige Phenole: Brenzcatechin, Resorcin. Hydrochinon 582. — Chinone 582. — Orcin, Orceïn 583. — Dreiatomige Phenole: Pyrogallussäure. — Phenolfarbstoffe, Rosolsäure 583.
gentliche aromatische Alkohole 584
Benzylalkohol, Tolylalkohol etc. 584. — Saligenin 584.
dehyde 585
Benzaldehyd oder Bittermandelöl 585. Salicylaldehyd 585.
omatische Säuren 586
Benzoësäure 586. Hippursäure 587. Salicylsäure 588. Tyrosin 589. Oxybenzoësäuren 589. Gallussäure 589. Chinasäure 590. Phtalsäure 590. Honigsteinsäure 591.

Ungesättigte Benzolderivate.
Styrol, Zimmtalkohol, Zimmtöl, Zimmtsäure 592. Cumarsäure, Cumarin 592.

Derivate mit mehreren Benzolgruppen.
uppe des Diphenyl 593
uppe des Naphtalin 594
uppe des Anthracen 595
Anthracen, Anthrachinon, Alizarin, Purpurin etc. 595.

B. Weniger genau bekannte Verbindungen.
genannte Kohlehydrate 596
Cellulose 596. Schiessbaumwolle 599. Verholzungssubstanzen, Lignin 600. Korkstoff 601. Stärke 601. Jnulin etc. 606. Dextrin 607. Arabin; Pflanzenschleim 608. — Glycose 609. — Rohrzucker 611. Malzzucker 613. Milchzucker 613.
ktinstoffe 614
ycoside 615
Amygdalin 615. Solanin, Salicin, Aesculin etc. 616.
rbstoffe oder Gerbsäuren 616
anzenbasen oder Alkaloïde 618
Nicotin, Coniin, Sparteïn 619. Morphin, Narcotin etc. 620. Chinin, Cinchonin etc. 620. Strychnin, Brucin 621. Atropin etc. 622. Caffeïn 622. Theobromin 623.
terstoffe 623

Farbstoffe und Chromogene . . . .
Curcumin, Carthamin etc. 624. Hämateïn, Hämatoxylin 625. Carmin, Carminsäure etc. 625. Chlorophyll oder Blattgrün 626. — Indigo, Indigblau 628. Indigweiss, Isatin 630.
Aetherische Oele . . . .
Camphene 631. Terpentinöl etc. 632. Citronenöl etc. 633. Rosenöl 633. Campfer etc. 633.
Harze und Balsame . . . .
Fichtenharz 636. Perubalsam, Storax etc. 636. Benzoëharz 637. Gummilack (Schellack), Copal, Dammar etc. 637. Bernstein, Asphalt 638. Gummiharze etc. 638.
Kautschuksubstanzen . . . .
Proteïnstoffe oder Eiweissubstanzen . . . .
Allgemeines 641. Proteïnstoffe des Pflanzenreichs 644. Pflanzeneiweiss 644. Pflanzencaseïn 645. Kleberproteïnstoffe 645. — Proteïnstoffe des Thierreichs 646. Eiweiss 646. Fibrin, Myosin 647. Caseïn 648. — Abkömmlinge der Proteïnsubstanzen; Peptone 648. Fermentstoffe: Diastase, Emulsin, Pepsin etc. 649. — Entstehung und Bedeutung der Proteïnstoffe 650.
Besondere Stoffe des Thierreichs . . . .
Albuminoïde: Knorpelsubstanzen 652. Leim 653. Hornstoff 654. Schleimstoffe 654. — Hämoglobin 655. Hämatin, Hämin 656. — Gallenstoffe: Glycocholsäure, Taurin etc. 656. Cholesterin 656. Gallenfarbstoffe 656. — Gehirn- und Nervensubstanz: Lecithin etc. 656.

Rückblick auf den chemischen Bestand der Organismen.

Chemischer Bestand des Thierkörpers . . . .
Knochen 657. Fleisch 657. Sonstige Gewebe 657. Blut, Chylus, Lymphe 658. Fett 658. — Secrete und Excrete 658. Speichel 658. Magensaft 659. Schleimabsonderungen 659. Milch 659. Butterfett 660. Käse 660. — Harn 661. Feste Excremente 661. Schweiss, Thränen 662. Gasförmige Ausscheidungen 662. — Eier der Vögel etc. 662. Summarischer Rückblick 663.
Chemischer Bestand des Pflanzenkörpers . . . .
Wassergehalt der Pflanzen 663. Stickstofffreie organische Verbindungen 663. Stickstoffhaltige 664. Anorganische oder Aschenbestandtheile 664.
Allgemeine Bedingungen für die Ernährung der Thiere und Pflanzen . .
Anhang: Chemische Analyse pflanzlicher Stoffe . . . .
Zuckerfabrikation . . . .
Alkoholische Getränke . . . .

Seite
des Wasserstoffs 688
Flüssiges Wasser 688. (Meteorwasser 688. Wasser der Quellen und runnen 689. Mineralwasser 691. Meerwasser 691. Kesselsteinbildung 692. rmittelung des Härtegrades 693.) Festes Wasser: Schnee, Eis etc. 693. ntstehung der Gletscher 693.
des Schwefels 694
des Arsens 694
des Kohlenstoffs 695
Diamant 695. Graphit 695. Steinkohle, Anthracit, Braunkohle 696. orf 697. Humus 698. Agronomische Bedeutung desselben 698. Nähere estandtheile des Humus 699.
des Siliciums (s. auch Klasse III) 701
des Bor (Borsäure) 701

II. Klasse: Minerale der leichten Metalle.

der Alkalien und des Ammoniaks 701
Kochsalz 701. Sylvin 701. Salmiak 702. Kalisalpeter, Natronsalpeter 702. Kalisulfat, Glaubersalz etc. 702. Soda, Trona 702. Borax 702.
der alkalischen Erden 702
Flussspath 702. Carnallit, Tachhydrit 703. Mauersalpeter 703. Gyps 703. Anhydrit 704. Bittersalz, Kieserit 704. Schwerspath, Cölestin 704. Witherit 704. Strontianit 705. Arragonit 705. Calcit oder Kalkspath 705. Magnesit, Dolomit 706. Boracit 706. Apatit, Phosphorit 706. Osteolithe, Koprolithe, Guano 707.
der eigentlichen Erden 708
Korund, Bauxit etc. 708. Spinell, Chrysoberyll 708. Kryolith 708. Haarsalz. Alaun etc. 709. Wawellit, Lasulith etc. 709.

III. Klasse: Silicatminerale.

der Kieselerde 709
Quarz 709. Tridymit 711. Opal 712.
der Feldspathe 713
Orthoklas, Albit, Anorthit 713. Oligoklas, Labrador 714. Nephelin 714. Obsidian, Bimstein, Pechstein 714.
der Granate 714
Granat, Turmalin, Staurolith 715.
der Glimmer 716
des Serpentins 716
Talk 716. Speckstein, Meerschaum, Serpentin 717.
des Augits 717
Augit, Hornblende 717. Asbest 718.
der edlen Silicate 718
Topas, Zirkon, Beryll 718. Olivin, Disthen etc. 719. Lasurstein 719.
des Thons 719
Kaolin 719. (Pfeifenthon, Lehm, Mergel etc. 720). Steinmark 720. Bolus 721.
der Zeolithe 721

IV. Klasse: Minerale der schweren Metalle.

des Eisens 722
des Mangans 724; — des Chroms 724
des Kobalts und Nickels 725
des Zinks 726; — des Zinns 726; — des Bleies 726
des Wismuths 727; — des Antimons 727
des Kupfers 728
des Silbers 729; — des Quecksilbers 729
des Goldes 730

V. Klasse: Minerale organischen Ursprungs.

der organischen Metallsalze 730
der Erdharze 731

B. Betrachtung der wichtigsten Gesteine.

I. Einfache Gesteine . . . .
II. Gemengte Gesteine . . . .

a) Krystallinisch gemengte Gesteine . . . .

Saure Silicatgesteine . . . .
Granit 734. Gneiss 735. Glimmerschiefer 735. Porphyr 735. Trachyt 736.
Basische Silicatgesteine . . . .
Syenit 736. Grünstein 737. Melaphyr 737. Basalt, Dolerit 737. Lava 738.

b) Mechanisch gemengte Gesteine . . . .

Lose Haufwerke . . . .
Schutt und Grus 739. Sand, Kies, Geröll 739. Dammerde 740.
Sandsteine, Conglomerate, Breccien . . . .
Thongesteine . . . .
Mergel 742. Schieferthon 742. Thonschiefer 742. Grauwacke 743.
Tuffe . . . .

C. Geologisches.

Muthmassliche Entstehung des Erdballs . . . .
Neptunische Gesteinsbildung; geschichtete Gesteine . . . .
Plutonische Gesteinsbildung . . . .
Geologische Perioden . . . .
Geologische Formationen . . . .
I. Primitive oder azoische Formationen . . . .
II. Paläozoische oder Uebergangsformationen . . . .
III. Secundäre oder mesozoische Formationen . . . .
IV. Tertiäre oder känozoische Formationen . . . .
V. Quartärformationen . . . .
Diluvium 752. Alluvium 753. Damm- oder Ackererde 754. Uebersicht der wichtigsten Bodenarten 754.

Tabellen.

[redacted]

Allgemeiner Theil.

Einleitung.

1. **Natur.** Mit dem Namen Natur bezeichnen wir den Inbegriff alles desjenigen, was auf unsere Sinne entweder direct oder in seinen Wirkungen irgend einen Eindruck hervorzubringen vermag.

2. **Naturwissenschaft** ist die planmässige Kenntnissnahme von der Natur. Zur Erleichterung einer planmässigen Erkenntniss hat man das Gebiet der Naturwissenschaft getheilt, ohne dass es jedoch möglich wäre, eine scharfe Trennung zu üben. Die herkömmliche Eintheilung der Naturwissenschaft unterscheidet zwischen Naturbeschreibung und Naturlehre.

3. **Die Naturbeschreibung** (gebräuchlicher ist der wenig bezeichnende Ausdruck „Naturgeschichte") beschäftigt sich mit der Beschreibung und Unterscheidung der Naturkörper nach vorzugsweise äusseren Merkmalen. Sie theilt ihr Gebiet in die bekannten 3 Reiche, deren Erforschung den Wissenschaften Zoologie, Botanik und Mineralogie obliegt.

4. **Die Naturlehre** hat zu ihrem Gegenstand nicht sowohl die Naturkörper als solche, als vielmehr die Veränderungen, welche wir an den Naturkörpern wahrnehmen und welche man mit dem Ausdruck Erscheinungen bezeichnet.

Die äusserst mannigfaltigen Erscheinungen welche wir in der Natur direct wahrnehmen oder auch willkührlich (durch „Versuche") herbeiführen können, lassen sich ziemlich scharf unter zwei wesentlich verschiedenen Gruppen unterbringen, je nachdem nämlich dabei die Veränderung sich auf den Stoff des Körpers erstreckt, oder aber solchen unberührt lässt.

5. **Physikalische und chemische Erscheinungen.** Bei alle den Erscheinungen z. B., welche ein Körper unter dem Einfluss der Schwere oder anderer mechanischer Kräfte durch Veränderung seiner Lage, seiner Grösse, Gestalt u. s. w. darbietet, bleibt der Stoff des Körpers durchaus unberührt. Dasselbe ist der Fall bei vielen Aeusserungen der Wärme, der Elektricität, des Magnetismus. Insoweit dabei die eigentliche Substanz des Körpers jeder

Veränderung widersteht, rechnet man alle hierher gehörigen Erscheinung in das Gebiet der **Physik**, man nennt sie **physikalische Erscheinunge**

Eine ganz andere Klasse von Erscheinungen dagegen beruht auf durc greifender und oft sehr augenfälliger **Veränderung des Stoffes**; m nennt dieselben — was auch immer die Ursache der Veränderung sein mag - **chemische Erscheinungen** und verweist sie in das Gebiet einer b sonderen Wissenschaft, der **Chemie.**

Beispiele. Ein Stück Eis kann vermöge der Schwerkraft seine La ändern, vermöge einer mechanischen Einwirkung seine Grösse und Gestalt, ve möge der Wärme seinen Aggregatzustand; immer bleibt dabei der eigentlic Stoff derselbe, nämlich festes, flüssiges oder luftförmiges *Wasser*. Die an gebenen Veränderungen fallen somit in das Gebiet der physikalischen E scheinungen.

Unter dem Einfluss eines elektrischen Stromes z. B. erleidet dagegen d *Wasser* eine weit durchgreifendere Veränderung. Unter unseren Augen ve wandelt sich die klare, scheinbar vollkommen gleichartige Flüssigkeit in zw Luftarten, welche neben einer ganzen Reihe bemerkenswerther und dem Wass nicht eigenthümlicher Eigenschaften u. a. auch die besitzen, dauernd luftförm zu bleiben. Hier haben wir es offenbar mit einer völligen Veränderung d Stoffes, d. i. mit einer chemischen Erscheinung zu thun.

Eine und dieselbe Kraftäusserung kann übrigens je nach Umständen und nach der Art des Körpers bald chemische, bald physikalische Wirkungen hervo bringen. Ein Stück *Schwefel* z. B. erleidet unter dem Einfluss der Elektricit keine solch durchgreifende Veränderung; Schwefel wird ja bekanntlich dur gelindes Reiben selbst stark elektrisch und äussert die Wirkungen elektrisch Körper, ohne darum aufzuhören, *Schwefel* zu sein. Dagegen kann er d Hitze nicht widerstehen; an der Luft erhitzt, fängt derselbe bekanntlich leic Feuer, er „verbrennt" und verfliegt endlich ohne Rückstand; aber der erstickend Geruch, der sich dabei verbreitet und der dem Schwefel an sich nicht zuka lehrt uns, dass hier ein ganz neuer (augenscheinlich luftförmiger) Stoff a Kosten des Schwefels entstanden sein muss.

6. Abgrenzung des chemischen Gebiets. Offenbar darf man den Begr der Chemie nicht so einseitig auffassen, als handle es sich dabei lediglich u die Kenntniss von Veränderungen. Solche ist geradezu undenkbar, wenn m nicht mit den wesentlichsten Eigenschaften der Körper vor ihrer Veränderu (und überhaupt unabhängig von irgend einer Veränderung) vertraut ist. I

[redacted]

Allgemeine chemische Begriffe und Gesetze.

8. Chemische Zerlegung scheinbar gleichartiger Substanzen. Versuch: Die unter dem Namen *rothes Quecksilberoxyd* bekannte Substanz ist in schweres, ziegelrothes Pulver. Unter dem Mikroskop bemerkt man, dass asselbe aus grösseren und kleineren Stückchen von übrigens ganz gleichrtiger Beschaffenheit besteht. Diese gleichartige Beschaffenheit ändert sich icht, wenn man die Stückchen noch weiter zerreibt und schliesslich in das enkbar feinste Pulver verwandelt; immer gibt das Vergrösserungsglas nichts nderes zu erkennen, als kleinere Theilchen und schliesslich Stäubchen der rsprünglichen rothen Substanz. Man sollte demnach zu der Annahme geneigt ein, dass hier wirklich ein durchaus gleichartiger Körper, ein Körper, der ur eine einzige Substanz in sich begreift, vorliege.

Wir erhitzen die Substanz gelinde in einem Glasröhrchen über der as- oder Spiritusflamme; sie färbt sich zusehends dunkler und schliesslich einahe schwarz. Wir lassen erkalten: ie ursprüngliche Farbe kommt wieder um Vorschein; das Mikroskop gibt einerlei Veränderung zu erkennen, der örper hatte nur eine Aenderung geisser physikalischer Eigenschaften einer Farbe) vorübergehend erlitten. Vir wiederholen den Versuch, steigern ber die Hitze bis zum schwachen lühen und erhalten längere Zeit bei ieser Temperatur. Sehr bald erfährt

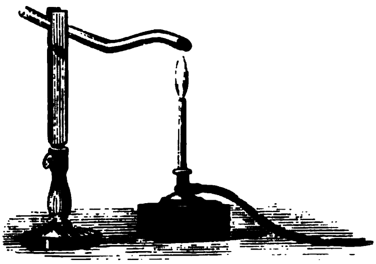


Fig. 1.

ie Substanz eine bemerkbare Verminderung und nach einiger Zeit ist das 'ulver völlig verschwunden*). Dagegen finden wir die Wandungen des lases innen wie mit einem Spiegel überzogen; bei genauerer Betrachtung rgibt sich, dass derselbe aus unzähligen silberglänzenden Tröpfchen besteht, ie sich beim Reiben mit einer Federfahne zu grösseren Tropfen vereinigen nd nun ihre wahren Eigenschaften deutlicher erkennen lassen. Der neue örper hat alle Eigenschaften des bekannten *Quecksilbers*, es ist in der That olches. — Das rothe Pulver hat sich also dem Anschein nach geradezu ı flüssiges Quecksilber verwandelt.

Wir hatten das rothe Pulver zuvor gewogen; wir wägen das gewonnene uecksilber und nehmen einen merklichen Gewichtsverlust wahr. Entweder also muss bei dem Vorgang ein Theil des Stoffes geradezu vernichtet orden sein, oder aber wir müssen annehmen, dass ausser dem Quecksilber och Etwas entstanden ist, was sich unserer unmittelbaren Wahrnehmung

*) Um unnöthigen Zeitaufwand zu vermeiden, empfiehlt es sich, für diese ıd die folgende Probe nur kleine Quantitäten (ganz reines!) Quecksilberoxyd ızuwenden. Man erhitze in einem Probirgläschen von strengflüssigem Glas er besser in einem etwas stärkeren Glasrohr, dessen zugeschmolzenes Ende die ıs Fig. 1 ersichtliche knieförmige Biegung zeigt.

entzieht. Das würde z. B. der Fall sein, wenn ein Theil des Stoffes luftförmige Gestalt angenommen hätte.

9. Wir wiederholen nochmals den Versuch, richten aber den Apparat so ein, dass ein etwa auftretendes Gas unserer Aufmerksamkeit nicht entgehen kann. Zu dem Zweck wird das Gefäss mit einem guten Korkstopfen verschlossen, durch dessen Bohrung eine enge Glasröhre luftdicht hindurchgeht. Letztere ist abwärts gebogen und taucht in eine Schale mit Wasser. Die Mündung der engen Röhre ist auf diese Art gleichsam mit einem leicht beweglichen Ventil verschlossen, welches der äusseren Luft den Zutritt versperrt, dagegen aber nachgeben muss, sobald etwa ein Gas im Innern sich entwickelt. Ein auftretendes Gas muss in Form von Blasen durch das Wasser aufsteigen und wird also unserer Wahrnehmung nicht entgehen können. Um dasselbe ohne jeden Verlust sammeln und seiner Menge nach schätzen zu können, brauchen wir nur eine kleine mit Wasser gefüllte Glocke über die Rohrmündung zu stürzen, die aufsteigenden Blasen müssen sich alsdann in der Wölbung der Glocke fangen*) (s. Fig. 2). — In der That

[redacted]

gesteigerter Temperatur die Gasentwicklung von neuem lebhafter wird, dass sie bei gleichbleibender Hitze längere Zeit gleichmässig andauert und erst aufhört in dem Momente, wo die letzte Spur der rothen Substanz verschwindet.

Der Augenschein lehrt, dass ungleich mehr Luft in der Glocke sich angesammelt hat, als in dem kleinen Glasgefäss Raum haben würde, geschweige als in Folge der Wärme-Ausdehnung in die Glocke übergetreten sein kann. Dieses Mehr an Luft muss offenbar aus der rothen Substanz gleichzeitig mit dem Quecksilber entstanden sein.

Prüfen wir die aufgefangene Luft näher, so unterscheidet sich dieselbe äusserlich in gar nichts von gewöhnlicher atmosphärischer Luft*). Ein eingeführter glimmender Holzspan lässt jedoch sofort den Unterschied erkennen: er entflammt augenblicklich zu blendend hellem Licht und verbrennt ungleich schneller, als in gewöhnlicher Luft. Dieser Umstand beweist zur Genüge, dass hier eine besondere Luftart von eigenthümlichen Eigenschaften vorliegt. Wir wollen die neue Luftart mit ihrem hergebrachten Namen *Sauerstoff* benennen.

Blicken wir auf den Verlauf unseres Versuches zurück, so erhielten wir statt eines rothen Pulvers, welches völlig verschwindet, zwei neue Stoffe: *Quecksilber* und *Sauerstoff*, welche hinsichtlich ihrer Eigenschaften unter sich nicht weniger, als von der ursprünglichen Substanz ganz und gar verschieden sind.

10. Hat sich hierbei das rothe Pulver in zwei neue, gänzlich verschiedene Stoffe thatsächlich umgewandelt, oder waren diese Stoffe bereits als solche, nur mit gleichsam verdeckten Eigenschaften, in dem ursprünglichen Pulver enthalten? — Dass von dem nämlichen rothen Pulver unter ganz gleichen Verhältnissen ein Theil sich in Quecksilber verwandelt haben sollte, ein anderer Theil in einen durchaus verschiedenen Stoff, in Sauerstoff, ist nicht wohl denkbar. Wir müssen vielmehr annehmen, dass letztere Stoffe bereits als solche in dem rothen Pulver nebeneinander enthalten waren (präexistirten), allerdings in einer Weise, die ihre besonderen Eigenschaften völlig verdeckte.

Die Bestätigung dieser Annahme liegt in Folgendem. Wir fanden, dass das erhaltene Quecksilber weniger wog als das angewandte rothe Quecksilberoxyd; bestimmt man nun andererseits noch das Gewicht des erhaltenen Sauerstoffgases (was auf hier nicht näher zu erläuternde Weise mit aller Genauigkeit geschehen kann), so findet man, dass das Gewicht von *Quecksilber* plus *Sauerstoff* genau mit dem Gewicht des rothen Pulvers übereinstimmt. Aber noch mehr: unser rothes Pulver lässt sich durch Zusammenbringen von Quecksilber und Sauerstoff unter geeigneten Verhältnissen rückwärts wieder erzeugen. (Erwärmt man nämlich Quecksilber in

*) Um die in Rede stehende Luftart hinlänglich frei von beigemengter atmosphärischer Luft zu erhalten, kann man die Glocke wechseln, sobald ein dem Rauminhalt des Röhrensystems ungefähr entsprechendes Gasvolum sich angesammelt hat; unbedingt erforderlich macht dies der vorliegende Zweck nicht, sofern man nicht das Entwicklungsgefäss unnöthig gross wählt.

Sauerstoffgas gelinde aber sehr anhaltend, so verschwinden allmählig alle beide, und man erhält unsere ursprüngliche rothe Substanz mit allen ihren Eigenschaften zurück).

Wir gelangen hiernach nothwendig zu folgenden Schlüssen:

1) Die rothe Substanz *(Quecksilberoxyd)* enthält trotz ihrer scheinbaren Gleichförmigkeit zwei ganz verschiedene Stoffe: *Quecksilber* und *Sauerstoff*, aber so innig mit einander vereinigt, dass die Eigenschaften dieser beiden Stoffe sich darin nicht wiedererkennen lassen. Letztere Stoffe kommen als solche, mit ihren besonderen Eigenschaften erst in dem Momente zum Vorschein, wo ihre innige Vereinigung gelöst, oder m. a. W. sobald die ursprüngliche Substanz — in unserm Fall durch die Wirkung gesteigerter Wärme — chemisch zerlegt („zersetzt") wird.

2) Da man ferner aus Quecksilber und Sauerstoff das rothe Pulver rückwärts wieder herstellen kann, so müssen wir sagen: das rothe Pulver besteht aus Quecksilber und Sauerstoff; letztere Stoffe sind seine (chemischen) Bestandtheile.

11. Zusammengesetzte Stoffe oder Verbindungen. Ein Stoff, welcher zwei oder mehrere verschiedenartige Stoffe so in sich schliesst, das letztere ihre besonderen Eigenschaften äusserlich nicht mehr erkennen lassen, heisst ein „zusammengesetzter" Stoff oder eine „chemische Verbindung". Die verschiedenartigen Stoffe, aus welchen sich eine chemische Verbindung zusammensetzt, heissen ihre „chemischen Bestandtheile".

Mechanische Gemenge. Von einer chemischen Verbindung wohl zu unterscheiden sind die mechanischen Gemenge oder schlechtweg „Gemenge". In diesen lassen sich die einzelnen „Gemengtheile" bald mit blossem Auge, bald mit dem Mikroskop, bald durch andere einfache Hülfsmittel neben einander unterscheiden und von einander trennen.

Beispiele: Die Mehrzahl der Ackererden sind der Hauptsache nach mechanische Gemenge von Thon und Sand. Durch Anrühren mit Wasser und [redacted]

schiedenartige Bestandtheile zerlegen lassen, nennt man „einfache Stoffe" oder **Elemente**; auch wohl Grund- oder Urstoffe.

Die Zahl der einfachen Stoffe oder Elemente ist in Ansehung der unzählbaren Stoffe, welche wir überhaupt kennen und noch täglich neu entdecken, eine verhältnissmässig geringe. Man kennt gegenwärtig 64 Grundstoffe, aus welchen sich alle übrigen bekannten Substanzen zusammensetzen. Höchstens etwa die Hälfte dieser Elemente hat an den Dingen unserer gewöhnlichen Umgebung allgemeineren Antheil; die übrigen finden sich seltener und theilweise nur höchst spärlich.

Beispiele: Die uns bereits vertrauten Bestandtheile des rothen Quecksilberoxyds, *Quecksilber* und *Sauerstoff* rechnen wir zu den Elementen, weil sie jedem Versuch einer weitergehenden Trennung widerstehen. Zu den bekannteren Elementen gehören ferner *Schwefel*, *Phosphor*, *Kohle*; sodann *Eisen*, *Blei*, *Zinn*, *Kupfer*, *Gold*, *Silber* und alle übrigen Metalle im reinen Zustand (Messing, Bronze u. s. w. sind nicht reine Metalle, sondern Metallgemische). — Eine vollständigere Aufzählung der Elemente folgt weiter unten.

Die oben angegebene Zahl von 64 Elementen darf übrigens nicht als eine endgültig abgeschlossene betrachtet werden. Da wir nur einen verhältnissmässig kleinen Theil des Erdkörpers erforscht haben, und da viele Elemente nur äusserst sparsam vertreten sind, so ist die Entdeckung noch weiterer keineswegs ausgeschlossen, wie wir denn auch thatsächlich die Kenntniss mehrerer Grundstoffe erst der neuesten Zeit verdanken.*)

Man hat ferner festzuhalten, dass die Elemente den uns gegenwärtig zu Gebote stehenden Trennungsmitteln gegenüber unzerlegbar sind. Es wäre denkbar, wenn auch nicht gerade wahrscheinlich, dass die fortschreitende Wissenschaft Mittel und Wege finden liesse, die jetzt für einfach gehaltenen Stoffe in noch einfachere zu zerlegen.

13. Unzerstörbarkeit des Stoffes. Ein Element kann auf keine Weise in ein anderes Element umgewandelt und ebenso wenig völlig vernichtet werden; von jedem Element ist eine ganz bestimmte Menge ein für allemal unabänderlich gegeben. Alle sich vollziehenden Stoffwandlungen beruhen lediglich auf dem Zusammentreten der Elemente zu neuen Verbindungen oder auf dem Austreten der Elemente aus ihren Verbindungen.

Man nennt diesen wichtigen Satz das Gesetz von der Unzerstörbarkeit des Stoffes (der Materie).

14. Chemische Verwandtschaft. Den Elementen kommt ein Bestreben zu, sich unter einander zu chemischen Verbindungen zu vereinigen (sich „chemisch zu verbinden" — oder auch schlechthin: sich zu „verbinden"). Man nennt dieses Vereinigungsbestreben chemische Verwandtschaft (Affinität).

Gleichbedeutend mit diesem nicht sehr passend gewählten aber althergebrachten Ausdruck ist die Bezeichnung „chemische Spannkraft".

Bezüglich des Eingehens der Elemente in chemische Verbindung sind folgende Sätze als allgemein gültig zu vermerken:

1) Das Vereinigungsbestreben (die „chemische Verwandtschaft") ist bei verschiedenen Elementen ausserordentlich verschieden;

*) Ganz neuerdings glaubt man nicht weniger als 5—6 weitere Elemente entdeckt zu haben, doch ist *deren Existenz noch* nicht hinlänglich sicher erwiesen.

im allgemeinen vereinigen sich diejenigen Elemente am begierigsten mit einander, welche am wenigsten Aehnlichkeit (d. h. „Verwandtschaft" nach dem gewöhnlichen Sprachgebrauch) mit einander besitzen.

Während die directe Vereinigung gewisser Elemente nicht selten mit grösster Leichtigkeit erfolgt, können von anderen Elementen Verbindungen nur auf weitläuftigen Umwegen erhalten werden. Nur selten aber ist das Vereinigungsbestreben zweier Elemente so gering, dass eine Verbindung überhaupt nicht zu Stande gebracht werden kann.

2) In allen Fällen tritt Vereinigung nur dann ein, wenn die betreffenden Substanzen in unmittelbarste Berührung mit einander gebracht werden; sie ist eine Folge der Anziehungskraft ungleichartiger Stofftheilchen, welche nur in nächster Nähe zur Geltung kommt. Bei Flüssigkeiten (und Gasarten) ist die wechselseitige Berührung der Stofftheilchen am vollständigsten gesichert, und es sind daher diese Formen für das Eingehen chemischer Verbindungen vorzugsweise geeignet. Verflüssigung wenigstens eines der einwirkenden Stoffe (durch Schmelzen oder Auflösen) erleichtert das Zustandekommen der Verbindung ungemein; eine Erfahrung, welche schon die älteren Chemiker mit dem Satze ausdrückten: „Corpora non agunt nisi fluida".

3) Die Entstehung chemischer Verbindungen ist in allen Fällen von einer Temperaturveränderung begleitet. Bei der directen chemischen Vereinigung wird in der Regel Wärme erzeugt, welche sich zuweilen bis zur sichtbaren Feuererscheinung steigert.

Was wir im gewöhnlichen Leben „Verbrennung" nennen ist nichts als die Aeusserung einer sehr lebhaft vor sich gehenden chemischen Vereinigung von Stoffen, welche grosse Verwandtschaft zu einander besitzen. Je geringer das Vereinigungsbestreben der betreffenden Elemente, desto geringer die Wärmeentwicklung bei ihrer Vereinigung.

einander liegenden Schwefel- und Eisentheilchen einander so nahe gerückt, dass chemische Vereinigung erfolgen kann; und zwar geschieht dies mit solcher Lebhaftigkeit, dass die ganze Masse von der erwärmten Stelle aus fortschreitend in helles Glühen geräth.*) Das Produkt der Vereinigung: *Schwefeleisen* ist von dem ursprünglichen Gemenge wesentlich verschieden. Mit dem schärfsten Vergrösserungsglase lassen sich weder Eisen- noch Schwefeltheilchen in der gleichförmig grauen Masse erkennen. Aus der zum feinsten Pulver zerriebenen Substanz lässt sich durch Wasser kein Schwefel mehr abschlämmen; das Eisen hat die Fähigkeit verloren, dem Magnete zu folgen. Mit Salzsäure übergossen, entwickelt sich ein starker Geruch nach faulen Eiern, eine Eigenschaft, welche die ursprüngliche Mischung nicht besitzt.

16. Verhalten der Elemente in ihren Verbindungen. Es lässt sich darüber folgendes aussagen:

1) Alle chemischen Verbindungen sind von constanter Zusammensetzung, d. h. in jeder chemischen Verbindung stehen die Bestandtheile zu einander in einem ganz bestimmten und unabänderlichen Gewichtsverhältniss.

Es enthalten z. B. 100 Gewichts-Theile rothes *Quecksilberoxyd* erfahrungsgemässig unter allen Umständen 92,6 Gew. Th. *Quecksilber* auf 7,4 Gew. Th. *Sauerstoff*, d. i. $12\frac{1}{2}$ mal mehr Quecksilber als Sauerstoff; es gilt dieses Verhältniss für die grösste wie für die kleinste Quantität Quecksilberoxyd. — Das *Wasser*, ebenfalls eine chemische Verbindung, besteht aus 88,9 Procent *Sauerstoff* und 11,1 Procent *Wasserstoff*, enthält also durchweg 8 mal mehr Sauerstoff als Wasserstoff. — Aehnlich bei allen übrigen Verbindungen.

Da jede wahre chemische Verbindung constante Zusammensetzung zeigt, so müssen auch beim Entstehen jeder Verbindung die Elemente nothwendigerweise nach einem bestimmten und unabänderlichen Verhältniss zusammentreten.

So verbindet sich 1 Gew. Th. *Wasserstoff* unter allen Umständen mit 8 Gew. Th. *Sauerstoff* zu 9 Gew. Th. *Wasser*; 1 Th. *Sauerstoff* mit $12\frac{1}{2}$ Th. *Quecksilber* zu $13\frac{1}{2}$ Gew. Th. *Quecksilberoxyd* u. s. w. — Sind die Elemente, welche auf einander einwirken sollen, nicht im richtigen Verhältniss vorhanden, so bleibt der Ueberschuss von der Verbindung ausgeschlossen. 1 Gew. Th. Wasserstoff mit 10 Gew. Th. Sauerstoff zusammengebracht, liefern ebenfalls nur 9 Gew. Th. Wasser, indem 10 minus 8 = 2 Gew. Th. Sauerstoff unverbunden („im freien Zustande") übrig bleiben.

2) Die Kraft, mit welcher die Elemente in einer chemischen Verbindung zusammengehalten werden, ist die nämliche, welche ihre Vereinigung herbeiführte, also die sogen. chemische Verwandtschaft. — Eine Verbindung heisst beständig, wenn ihre Bestandtheile sich nur schwierig von einander trennen lassen; unbeständig, wenn dieses mit grosser Leichtigkeit geschieht. Der Zerfall einer chemischen Verbindung in ihre Bestandtheile heisst „chemische Zersetzung".

Verbindungen, deren Bestandtheile nur geringe Verwandtschaft zu einander besitzen, sind nicht selten so unbeständig, dass sie sich durch sehr geringe äussere Veranlassung, ja scheinbar freiwillig und zuweilen mit grosser Heftigkeit wieder zersetzen. So genügt bei dem *Jodstickstoff* die leise Berührung mit einer Feder-

*) Man erhitze das Gemenge in einem dünnwandigen Glasgefäss, etwa einem Probirröhrchen.

fahne, um die Trennung der Elemente (Jod und Stickstoff) unter heftiger Ex-plosion zu bewirken. — Andere Verbindungen dagegen sind in so hohem Grad beständig, dass ihre Zersetzung mitunter den grössten Schwierigkeiten begegne. Es enthält z. B. der gewöhnliche Thon (auch zahlreiche andere Minerale) ein Metall (*Aluminium*), welches an Häufigkeit das Eisen weit übertrifft und einer ähnlich allgemeinen Verwendung fähig sein würde, wenn es gelänge, dasselbe ohne grosse Umstände und Kosten aus seinen Verbindungen zu befreien.

3) Die wirksamsten physikalischen Hülfsmittel, um chemische Verbindungen zu zerlegen, sind Elektricität, Wärme und (in selteneren Fällen) das Licht.

So zersetzt sich das *Wasser*, wie schon früher erwähnt, unter dem Ein-fluss eines elektrischen Stromes in seine Bestandtheile. — Das rothe *Queck-silberoxyd* zerlegten wir durch mässige Glühhitze in *Quecksilber* und *Sauer-stoff*. Für die Zersetzung des *Jodstickstoffs* genügt eine ausserordentlich schwache Erwärmung, ja schon die leiseste Reibung (s. oben). *Chlorsilber* (welches beträchtlicher Hitze unzersetzt widersteht) zersetzt sich sehr bald, wenn es den directen Sonnenstrahlen, langsamer, wenn es dem gewöhnlichen Tageslicht ausgesetzt wird.

Anmerkung. Soll eine Verbindung durch Erhitzen zerlegt werden, so ist ein Wärmeaufwand erforderlich, der, wie Versuche gelehrt haben, genau ebenso gross ist, wie die Wärmeerzeugung, von welcher die chemische Vereinigung der betreffenden Elemente begleitet war (§ 14[3]).

Je grösser die chemische Verwandtschaft der Bestandtheile, desto mehr Wärme muss demnach aufgewandt werden, um ihre Verbindung zu trennen. Einige chemische Verbindungen widerstehen den höchsten für uns erreichbaren Hitzegraden; es ist jedoch sehr wahrscheinlich, dass bei hinlänglich hoher Temperatur alle Verbindungen ohne Ausnahme in ihre Bestandtheile zerfallen. (Auf der — im Zustand der höchsten Glühhitze befindlichen — Sonne existiren muth-masslich gar keine Verbindungen, sondern nur unverbundene Elemente, von denen beiläufig viele, wie neuere Untersuchungen sehr bestimmt dargethan haben, mit den irdischen ganz übereinstimmen).

17. Verhalten chemischer Verbindungen gegen anderweitige Ele-

n in die (in Wasser gelöste*) Verbindung ein Stück blankes Eisen, z. B. e Messerklinge, so überzieht sich dasselbe fast augenblicklich mit einem hen Anflug von Kupfermetall; nach längerer Einwirkung enthält die issigkeit keine Spur Kupfer mehr, statt desselben ist Eisen in Lösung gangen und mit dem Chlor in Verbindung getreten:

Chlor-Kupfer + *Eisen* = *Chlor-Eisen* + *Kupfer.*

In Beispiel a) wurde also Quecksilber, in b) Kupfer durch ein anderes ement (Eisen) aus seiner Verbindung „verdrängt" und, wie man es gewöhnh ausdrückt: „in Freiheit gesetzt".

18. Gegenseitiges Verhalten chemischer Verbindungen. Nicht lten endlich können zwei Verbindungen sich gegenseitig zersetzen. s geschieht das durch Austausch ihrer Bestandtheile nach Massgabe der irksten Verwandtschaftsäusserung, und zwar in der Weise, dass keines der lemente in Freiheit gesetzt wird, sondern zwei neue Verbindungen entehen. Man hat diesen besonderen Fall der Substitution als „doppelte ahlverwandtschaft" bezeichnet.

Beispiele. a) Versetzt man (in Wasser gelöstes) *Chlorkupfer* mit *hwefelwasserstoff*, so entstehen *Schwefelkupfer* und *Chlorwasserstoff*, nach er Gleichung:

Chlor-Kupfer + *Schwefel-Wasserstoff* = *Chlor-Wasserstoff* + *Schwefel-Kupfer.*

Die Zersetzung kennzeichnet sich durch das Auftreten eines schwarzbraunen „Niederschlags", indem dem gebildeten Schwefelkupfer die Eigenschaft der Löslichkeit abgeht; der entstandene Chlorwasserstoff ist dagegen löslich und findet sich demgemäss in der über dem Niederschlag allmählig sich klärenden Flüssigkeit. Der Geruch nach Schwefelwasserstoff ist völlig verschwunden.

b) Dieselbe Art der Zersetzung kann auch noch stattfinden, wenn die ursprünglichen Verbindungen (oder eine derselben) aus mehr als zwei Elementen bestanden. So zersetzt sich der sogenannte Bleizucker, welcher aus *Kohlenstoff*, *Wasserstoff*, *Sauerstoff* und *Blei* besteht, mit *Eisenchlorid* (d. i. eine Verbindung von Eisen und Chlor) nach folgender Gleichung:

$$\left.\begin{matrix}\textit{Kohlenstoff}\\ \textit{Wasserstoff}\\ \textit{Sauerstoff}\end{matrix}\right\}\textit{-Blei} + \textit{Chlor-Eisen} = \left.\begin{matrix}\textit{Kohlenstoff}\\ \textit{Wasserstoff}\\ \textit{Sauerstoff}\end{matrix}\right\}\textit{-Eisen} + \textit{Chlor-Blei.}$$

Die Entstehung zweier neuen Verbindungen gibt sich bei diesem Versuche noch anschaulicher zu erkennen als vorhin: während die Auflösung des Bleizuckers als farblose, die des Eisenchlorids als gelbliche Flüssigkeit sich darstellte, entsteht beim Vermischen beider Lösungen ein dicker weisser Niederschlag, von dem fast unlöslichen Chlor-Blei herrührend; die neugebildete Eisenverbindung bleibt in der Flüssigkeit gelöst und ertheilt derselben eine — für diese Verbindung charakteristische — lebhaft rothe Färbung.

---

*) Das Wasser pflegt sich bei chemischen Vorgängen nur ausnahmsweise direct zu betheiligen, und seine Anwesenheit vermag daher die Eigenschaften der meisten Substanzen nicht zu verdecken. Man benutzt das Wasser sehr allgemein als Verflüssigungsmittel, um die gegenseitige chemische Einwirkung der Stoffe zu erleichtern (§ 14[2]).

Nähere Betrachtung der Quantitätsverhältnisse bei chemischen Vorgängen.

19. Grenzen der Theilbarkeit; Atome und Molecüle. Ein jeder Körper lässt sich bekanntlich durch mechanische Mittel zerkleinern und in kleine und immer kleinere Theilchen zerlegen. Ein gutes Mikroskop zeigt uns jedoch, dass die Theilchen von Mehl z. B. noch ziemlich grob sind und dass es nichts weiter erfordern würde, als vollkommnere Werkzeuge, um die Theilung noch viel weiter fortzusetzen.

Es lässt sich nun sehr wohl annehmen, dass man bei immer weiter fortgesetzter mechanischer Theilung zuletzt auf eine Art sehr kleiner Theilchen stossen würde, welche zwar noch eine gewisse, sehr geringe Grösse und ein gewisses, sehr geringes Gewicht besitzen, aber ihrer Natur nach eine Trennung in noch kleinere Theilchen absolut nicht zulassen; nicht sowohl wegen ihrer ausserordentlichen Kleinheit, sondern weil sie allen unseren mechanischen Werkzeugen und überhaupt allen uns zu Gebote stehenden Trennungsmitteln Widerstand leisten.

Man denke sich — um einer derartigen Vorstellung zu Hülfe zu kommen — einen Haufen Sand, Erbsen oder dgl. als ein Ganzes gegeben mit der Aufgabe, Theilung so weit als möglich durchzuführen, aber nur mit dem Werkzeug, welches die eigenen Hände gewähren. Die Theilung wird offenbar aufhören müssen, sobald wir an der einzelnen Erbse oder dem Sandkorn angekommen sind: hier sind mit Rücksicht auf das zur Verfügung stehende Trennungsmittel die einzelnen Erbsen, die einzelnen Sandkörner in der That die „kleinsten Theilchen" des Gesammtkörpers.

Die heutige Wissenschaft kann der Annahme, dass alle Körper aus sehr kleinen, nicht weiter theilbaren, oder wie man schlechtweg sagt „kleinsten Theilchen", Atome genannt, bestehen, kaum mehr entbehren; vielmehr deutet Alles darauf hin, dass solche wirklich existiren, wennschon man sie wegen ihrer ausserordentlichen Kleinheit wohl niemals zur directen Wahrnehmung wird bringen können.

Wir können das Resultat unserer Betrachtung in folgenden Satz zusammenfassen:

20. Alle Körper bestehen aus sehr kleinen, unter sich gleichartigen und mechanisch nicht weiter zerlegbaren Theilchen, welche **Molecüle** genannt werden. Jedes Molecül besteht wiederum aus (zwei oder mehr) noch kleineren Theilchen, **Atome** genannt. Die Atome selbst können weder auf mechanische noch sonst auf irgend eine Weise weiter zerlegt werden.

21. Molecüle der Elemente und Verbindungen. Aus diesen für die heutige Naturforschung unabweisbaren Annahmen und unseren bereits gewonnenen chemischen Erfahrungen ergeben sich die beiden folgenden Sätze von selbst:

1) Das Molecül eines Elementes besteht aus durchweg gleichartigen Atomen.

2) Das Molecül einer Verbindung setzt sich zusammen aus den ungleichartigen Atomen ihrer Bestandtheile.

Ein Molecül des Elementes *Quecksilber* kann offenbar keine anderen als *Quecksilberatome* enthalten; ein Sauerstoffmolecül nur Sauerstoffatome u. s. w. Es ist ferner entschieden die einfachste Annahme, dass die kleinsten Theilchen der Atome bei ein und dem nämlichen Element unter sich gleiche Grösse und gleiches Gewicht besitzen.

Die Verbindung *Quecksilberoxyd* besteht aus den Elementen Quecksilber und Sauerstoff; das kleinste Stäubchen Quecksilberoxyd enthält noch beide Bestandtheile. Mithin muss auch das kleinste überhaupt existenzfähige Theilchen dieser Verbindung, d. i. ein Molecül *Quecksilberoxyd* sowohl *Quecksilber*atome als *Sauerstoff*atome, mindestens aber ein Atom von jedem Element, und somit verschiedenartige Atome enthalten. „Quecksilberoxyd-Atome" als solche sind hiernach nicht denkbar; die Atome des Quecksilberoxyds sind eben theils Quecksilberatome, theils Sauerstoffatome. — Das Gleiche gilt von den übrigen Verbindungen.

22. Relatives Gewicht der Atome; Begriff der Atomgewichte, Verbindungsgewichte. Wiewohl wir eine gewisse (sehr kleine) Ausdehnung und ein gewisses (sehr kleines) Gewicht den Atomen beimessen müssen, so können wir doch über die wahre Grösse und das wahre Gewicht derselben zur Zeit uns noch keinerlei sichere Vorstellung machen. Wohl aber sind wir im Stande, für das relative Gewicht der Atome einen Ausdruck zu finden; d. h. wir können auf Grund gewisser Voraussetzungen berechnen, um wieviel das Gewicht eines Atoms von irgend einem Elemente das Gewicht des Atoms von einem andern Element übertrifft.

Nehmen wir den denkbar einfachsten Fall, das Molecül irgend einer Verbindung enthalte nur ein Atom von jedem Bestandtheil, und setzen daher beispielsweise voraus: 1 Molecül *Quecksilberoxyd* bestehe aus 1 Atom *Quecksilber* und 1 Atom *Sauerstoff*. Wir können die wahren (absoluten) Gewichte dieser beiden Atome nicht erfahren, aber es leuchtet ein, dass ihre Gewichte in demselben Verhältniss zu einander stehen müssen, in welchem die beiden Bestandtheile in jedem beliebigen Quantum der Verbindung ein

für allemal erfahrungsmässig gefunden werden (§ 16[1]). **100 Pfun** silberoxyd enthalten, wie wir sahen, unter allen Umständen nicht ı nicht weniger als 92,6 Pfund Quecksilber und 7,4 Pfund Sauerstoff, mi Worten $12^1/_2$ mal mehr Quecksilber als Sauerstoff. Das nämliche V der Bestandtheile findet sich bei jeder beliebigen anderen Menge bindung. Die kleinste denkbare Menge, d. i. ein Molecül Queck muss daher ebenfalls noch 92,6 (sehr kleine) Gewichtseinheiten Qı auf 7,4 (ebenso kleine) Gewichtseinheiten Sauerstoff enthalten. Da nu Voraussetzung nach nur 1 Atom von jedem Bestandtheil vorhanden so muss sich das Gewicht des Quecksilberatoms zu dem Gewicht d stoffatoms verhalten wie 92,6 : 7,4; d. h. ein *Quecksilber*atom muss schwerer sein, als ein *Sauerstoff*atom. — Hätte man z. B. Gru nehmen, dass ein Sauerstoffatom 16 Gewichtseinheiten wiege, so mü für jedes Quecksilberatom $12^1/_2 \times 16$, d. i. 200 Gewichtseinheiten in nehmen; ein Molecül Quecksilberoxyd aber würde in diesem Fa wendigerweise $200 + 16 = 216$ Gewichtseinheiten wiegen.

Wüsste man demnach mit Bestimmtheit, wie viel At jedem Bestandtheil das Molecül irgend einer Verbindung so liesse sich das Gewichtsverhältniss dieser Atome c relatives Gewicht ohne Schwierigkeit berechnen aus der tischen Zusammensetzung der Verbindung.

Die procentische Zusammensetzung der Verbindungen aber kann Wege der Erfahrung mit aller Genauigkeit ermittelt werden.

23. Um die Gewichtsverhältnisse zu finden, in welc Atome **sämmtlicher** Elemente unter einander stehen, wü ferner nur nöthig haben, sich über das Atom-Gewicht irge (beliebig zu wählenden) Elementes zu einigen, um dasselbe gleichsmassstab für alle übrigen zu benutzen.

Es verhält sich

Im *Quecksilberoxyd* . .	*Sauerstoff*	: *Quecksilber*	= 1	: 12,5
„ *Kupferoxyd*	„	: *Kupfer*	= 1	: 3,96
„ *Kaliumoxyd*	„	: *Kalium*	= 1	: 4,88
„ *Eisenoxydul*	„	: *Eisen*	= 1	: 3,5
„ *Wasser*	„	: *Wasserstoff*	= 1	: 0,125
„ *Schwefelmonoxyd* . .	„	: *Schwefel*	= 1	: 2
„ *Chlormonoxyd* . . .	„	: *Chlor*	= 1	: 4,44
„ *Stickstoffoxydul* . .	„	: *Stickstoff*	= 1	: 1,75

Setzen wir auch hier den einfachsten Fall: jede der genannten Verbinngen enthalte in ihrem Molecül nur ein Atom Sauerstoff und ein Atom s anderen Elements, so drücken die Zahlen der letzten Spalte offenbar die omgewichte dieser Elemente aus — unter der Voraussetzung, dass n Atom *Sauerstoff* 1 Gewichtseinheit wiegt.

24. Es können nun die eben in Verbindung mit Sauerstoff genannten mente auch unter sich in Verbindung treten, z. B. Schwefel mit Queckber oder Kupfer oder Eisen; Chlor mit Wasserstoff, mit Kalium u. s. w. — hmen wir an, die Verbindung erfolge wiederum Atom auf Atom, so muss offenbar auch hier in dem Verhältniss der (wie oben berechneten) Atomewichte stattfinden; es müssen sich beispielsweise vereinigen:

n Atom = 2 Gew. Th.	*Schwefel* mit	ein Atom = 12,5 Gew. Th.	*Quecksilber* zu	ein Molecül = 14,5 Gew. Th.	*Schwefelquecksilber*
n Atom = 2 Gew. Th.	*Schwefel* mit	ein Atom = 3,96 Gew. Th.	*Kupfer* zu	ein Molecül = 5,96 Gew. Th.	*Schwefelkupfer*
n Atom = 4,44 Gew. Th.	*Chlor* mit	ein Atom = 0,125 Gew. Th.	*Wasserstoff* zu	ein Molecül = 4,565 Gew. Th.	*Chlorwasserstoff*
n Atom = 4,44 Gew. Th.	*Chlor* mit	ein Atom = 4,88 Gew. Th.	*Kalium* zu	ein Molecül = 9,32 Gew. Th.	*Chlorkalium*

u. s. w.

Diese Verhältnisse finden sich aber in der That durch die Erfahrung be**tätigt**; die genauesten Untersuchungen haben ergeben, dass die neuen Verbin**dungen** ihre Bestandtheile wirklich in einem solchen Verhältniss enthalten, wie die relativen Gewichte ihrer Atome verlangen. Man findet nämlich unter allen Umständen

in 100 Gew. Th.						
Schwefelquecksilber	13,8 % *Schwefel*	u. 86,2 % *Quecksilber*;	also d. Verhältn.	2	:	12,5
Schwefelkupfer .	33,56 % *Schwefel*	„ 66,44 % *Kupfer*;	„	2	:	3,96
Chlorwasserstoff .	97,26 % *Chlor*	„ 2,74 % *Wasserstoff*;	„	4,44	:	0,125
Chlorkalium . . .	47,64 % *Chlor*	„ 52,36 % *Kalium*;	„	4,44	:	4,88

Die relativen Atomgewichte, d. h. die Verhältnisszahlen, durch welche man das verschieden grosse Gewicht der Atome verschiedener Elemente sich ausgedrückt denkt, bezeichnen mithin ein für allemal die Gewichtsverhältnisse, nach denen chemische Elemente unter einander Verbindungen eingehen. Die relativen Atomgewichte heissen aus diesem Grund auch die **Verbindungsgewichte der Elemente.**

Statt „relative Atomgewichte" sagt man gewöhnlich kurzweg Atomgewichte, hat sich jedoch stets zu vergegenwärtigen, dass dieselben nicht das wirkliche

Gewicht von Atomen ausdrücken sollen, sondern nur das **Verhältniss** il Gewichte. (Auch dieses nur unter gewissen bereits angedeuteten Vor setzungen, auf die wir alsbald näher zu sprechen kommen.)

25. Das Gesetz der constanten Proportionen, lautend: „Jedw chemische Vereinigung erfolgt nach bestimmten, unabänderlicl Gewichtsverhältnissen (Verbindungsgewichten) der Element ergibt sich den vorstehenden Erörterungen gemäss als eine nothwendige Fc der Untheilbarkeit der Atome und der Annahme, dass den Atomen v schiedener Elemente verschiedene (aber im einzelnen Fall stets constar Gewichtsgrösse zukommt.

Es muss ausdrücklich bemerkt werden, dass dieser Satz ganz unabhän von der Atomlehre als thatsächliches Erfahrungsergebniss vollkommen f steht. Die Verbindungsgewichte der meisten Elemente waren bereits beka (durch Versuche ermittelt), lange bevor man sich über die Ursache dieser me würdigen Gesetzmässigkeiten Rechenschaft zu geben wusste. — Die Atomle selbst fusst auf Annahmen (Hypothesen), die aber um desswillen einen s hohen Grad von Wahrscheinlichkeit für sich haben, weil sie wie hier das We der Verbindungsgewichte, so noch viele andere Thatsachen in einfachster W erklären helfen.

26. Gesetz der Multiplen. Wir gingen bisher von der einfachs Voraussetzung aus, dass das Molecül einer Verbindung nur ein Atom jedem Bestandtheil enthalte. Es lässt sich jedoch sehr wohl denken, dass dem Molecül irgend einer Verbindung 1 Atom des Elements A mit 2, 3, 4 oder mehr Atomen eines Elements B vereinigt sich finde. Oder aber 2 At des Elements A mit 1, 2, 3, 5, 7 . . . Atomen des Elements B u. s. w.

In der That kommen Fälle vor, wo zwei Elemente nicht eine sond mehrere Verbindungen von ganz verschiedenen Eigenschaften mit einan bilden können, je nachdem die Elemente in einem verschiedenen Gewich verhältniss zusammentreten. Aber auch hierbei enthält jede Verbind ihre Bestandtheile in einem ganz bestimmten und unabänderlichen V

[redacted]

		Schwefel		*Sauerstoff*		*Schwefel*		*Sauerstoff*
a)	für *Schwefelmonoxyd* . .	66,67	:	33,33	=	2	:	1
b)	„ *Schwefeldioxyd* . . .	50,0	:	50,0	=	2	:	2
c)	„ *Schwefeltrioxyd* . .	40,0	:	60,0	=	2	:	3

Wie ersichtlich stehen die verschiedenen Sauerstoffmengen, welche :h mit ein und derselben Menge Schwefel vereinigen können, unter einder in dem überraschend einfachen Verhältniss von 1 : 2 : 3. Enthält er die erste Verbindung — wie vorausgesetzt wurde — auf **ein** Atom = 2 Gewichtseinheiten) Schwefel **ein** Atom (= 1 Gewichtseinheit) Sauerstoff, bedeuten die für die Verbindung b) gefundenen 2 Gewichtseinheiten, dass mal **ein** Atom Sauerstoff vorhanden ist; die Verbindung c) endlich enthält f die gleiche Menge Schwefel 3 Gewichtseinheiten = 3 mal **ein** Atom uerstoff.

Ein weiteres Beispiel: Das *Eisen* bildet mit dem *Sauerstoff* gleichfalls ehrere Verbindungen, nämlich

a)	*Eisenoxydul*	mit	77,78%	*Eisen*	und	22,22%	*Sauerstoff*
b)	*Eisenoxyd*	„	70,00%	„	„	30,00%	„
c)	*Magneteisen*	„	72,41%	„	„	27,59%	„
d)	*Eisentrioxyd*	„	53,85%	„	„	46,15%	„

Behalten wir für Eisen das schon früher berechnete Atomgewicht (3,5, wenn uerstoff = 1) bei und berechnen daher die Sauerstoffmengen, welche in den obigen erbindungen auf 3,5 Gew. Th. Eisen entfallen, so ergeben sich folgende Zahlen:

	Eisen		*Sauerstoff*		*Eisen*		*Sauerstoff*		*Eisen*				*Sauerstoff*
a)	77,78	:	22,22	=	3,5	:	1	=	1	×	3,5	:	1
b)	70,00	:	30,00	=	3,5	:	1,5	=	2	×	3,5	:	3
c)	72,41	:	27,59	=	3,5	:	1,33	=	3	×	3,5	:	4
d)	53,85	:	46,15	=	3,5	:	3	=	1	×	3,5	:	3

In der Verbindung a) haben wir auf 3,5 Gew. Th. = 1 Atom Eisen 1 Gew. Th. = 1 Atom Sauerstoff; in der Verbindung b) mithin auf 1 Atom Eisen 1½ Atom Sauerstoff, oder (da Bruchtheile von Atomen nicht denkbar sind) auf 2 Atome Eisen 3 Atome Sauerstoff; in der Verbindung c) auf 1 Atom Eisen 1⅓ Atom Sauerstoff, d. i. 4 Atome Sauerstoff auf 3 Atome Eisen; in der letzten Verbindung endlich auf 1 Atom Eisen 3 Atome Sauerstoff.

In allen Fällen, wo zwei Elemente mehr als eine Verbindung mit einander bilden, müssen wir annehmen, dass sich ihre Atome in verschiedener Anzahl zu einem Molecül vereinigen können.

Die Vereinigung der Elemente erfolgt demgemäss nicht lediglich nach dem **einfachen** Atom- oder Verbindungsgewichte, sondern sehr häufig nach einem **Mehrfachen** (Multiplum) desselben, welches aber meist durch sehr einfache Verhältnisszahlen (1 : 2; 1 : 3; 1 : 4; 1 : 5; 2 : 3; 2 : 5; 3 : 4 u. s. w.) ausdrückbar ist.

Man nennt diesen wichtigen Satz das „Gesetz der Multiplen".

27. Berechnung der Atomgewichte auf Grundlage gegebener Atomverhältnisse. Nach § 22 u. ff. ist die Berechnung der (relativen) Atomgewichte überaus leicht, wenn man das Gewichtsverhältniss der Elemente in irgend einer Verbindung (also etwa die procentische Zusammensetzung der letztern) kennt und sich ferner darüber klar ist, wieviel Atome man in dem Molecül der Verbindung voraussetzen darf. — Die procentische Zu-

sammensetzung der Verbindungen kann auf dem Wege der Erfahrung, durch die Hülfsmittel, welche die quantitative Analyse (s. später) an die Hand gibt, sicher und zuverlässig festgestellt werden. — Anders verhält es sich mit der Zahl der in dem Molecül einer Verbindung vorhandenen Atome. Wieviel Atome der betreffenden Elemente bei der Bildung eines Molecüls der Verbindung zusammentreten, lässt sich begreiflicherweise ebenso wenig vorweg entscheiden, wie durch den directen Versuch in Erfahrung bringen. Durch theoretische Betrachtungen einfacher Art (insbesondere über gewisse physikalische Eigenschaften der Gase — mit denen wir uns erst später beschäftigen können) ist man jedoch dazu gelangt, die Zahl der Atome, aus welchen die Molecüle der Verbindungen sich zusammensetzen, mit einem so hohen Grad von Wahrscheinlichkeit zu ermitteln, dass für weitaus die meisten Verbindungen ein Zweifel in dieser Hinsicht unter den Chemikern nicht mehr obwaltet.

28. Einmal darüber im klaren, welche Zahl von Atomen man in den Molecülen annehmen darf, bietet es wie gesagt keine Schwierigkeit mehr, aus der procentischen Zusammensetzung chemischer Verbindungen die (relativen) Atomgewichte der Elemente oder m. a. W. ihre Verbindungsgewichte zu berechnen. Es ist offenbar gleichgültig, welches Element man wählt, um mit seinem Atomgewicht die der übrigen zu vergleichen. Wir hatten, von einem willkührlich gegriffenen Beispiel ausgehend, vorhin untersucht, wie hoch sich das Gewicht des Quecksilber-, Eisen-, Schwefel-, Wasserstoff-Atoms belaufen müsse, wenn das Atom *Sauerstoff* 1 Gewichtseinheit wiegt; wir hätten ebenso gut das Gewicht von ein Atom *Quecksilber* oder *Eisen* oder *Schwefel* oder *Wasserstoff* als Vergleichsmassstab für die Gewichte anderweitiger Atome, als „Atomgewichts-Einheit" benutzen können und würden dann begreiflich zu anderen — jedoch unter sich in stets gleichem Verhältniss stehenden — Zahlenwerthen gelangt sein.

Es ist hiernach weiterhin einleuchtend, dass das Atomgewicht eines es verschieden hoch sich ergibt, je nachdem man mehr oder Atome in der Verbindung annimmt, und dass daher ein bestimmtes wicht nur für die Voraussetzung eines bestimmten Atomverhält- Gültigkeit hat.

leich wird aber auch ersichtlich, dass es für den praktischen (s. w. unten) der Atom- oder Verbindungsgewichte völlig bedeu- ist, welches Atomverhältniss man der Berechnung zu Grunde legt. thatsächliche Erfahrungsergebniss z. B. lautend:

1 Gew. Th. *Wasserstoff* vereinigt sich mit 8 Gew. Th. *Sauerstoff*

nbar gleich richtig ausgedrückt durch die beiderlei Annahmen:

à 1 Gew. Th. *Wasserstoff* vereinigt sich mit 1 Atom à 8 Gew. Th. *Sauerstoff*

à 1 Gew. Th. *Wasserstoff* vereinigen sich mit 1 Atom à 16 Gew. Th. *Sauerstoff*.

Noth thut, ist hier lediglich eine Vereinbarung darüber, ob man der en mit anderen Elementen in Wirkung tretenden Sauerstoff-Menge (d. i. m- oder Verbindungsgewicht des Sauerstoffs) den Werth 8 oder aber = 16 ein für allemal beimessen soll. Es hat sich aber in der That rtig die grosse Mehrheit der Chemiker über diese und ähnliche Fragen l geeinigt.

Die Atomgewichte der bekannteren Elemente, welche wir nach- übersichtlich zusammenstellen*), sind auf Grund derjenigen Atom- sse berechnet worden, welche gegenwärtig von der Mehrzahl der r für die wahrscheinlichsten gehalten werden**). Man hat den *Wasser-* Vergleichseinheit gewählt, weil er erfahrungsmässig allen anderen n gegenüber mit der relativ kleinsten Gewichtsmenge an chemischen ngen Theil hat, unnöthige Brüche daher bei dieser Art der Berechnung testen zu vermeiden sind. — Die Bedeutung der dem Namen der beigefügten Buchstabenzeichen findet in dem nächstfolgenden ihre ng.

m	Al	=	27,4	*Fluor*	Fl	=	19
(Stibium	Sb	=	122	*Gold* (Aurum)	Au	=	197
	As	=	75	*Jod*	J	=	127
	Ba	=	137	*Kalium*	K	=	39
mbum)	Pb	=	207	*Kobalt* (Cobaltum)	Co	=	59
	B	=	11	*Kohlenstoff* (Carboneum)	C	=	12
	Br	=	80	*Kupfer* (Cuprum)	Cu	=	63,4
	Cd	=	112	*Magnesium*	Mg	=	24
	Ca	=	40	*Mangan*	Mn	=	55
	Cl	=	35,5	*Molybdän*	Mo	=	96
	Cr	=	52,2	*Natrium*	Na	=	23
errum)	Fe	=	56	*Nickel*	Ni	=	58

Eine vollständige Uebersicht aller bisher entdeckten Elemente und ihrer ichte findet sich am Schluss dieses Buches.

Mit den Hülfsmitteln für die Ermittelung der Atomverhältnisse können rst später vertraut machen (s. „Theoretische Betrachtungen" am Schluss ganischen Chemie).

Phosphor	P	=	31	*Strontium*	Sr	=	
Platin	Pt	=	198	*Uran*	Ur	=	
Quecksilber (Hydrargyrum)	Hg	=	200	*Wasserstoff* (Hydrogenium)	H	=	
Sauerstoff (Oxygenium)	O	=	12	*Wismuth* (Bismuthum)	Bi	=	
Schwefel (Sulfur)	S	=	32	*Wolfram*	W	=	
Silber (Argentum)	Ag	=	108	*Zink*	Zn	=	
Silicium	Si	=	28	*Zinn* (Stannum)	Sn	=	
Stickstoff (Nitrogenium)	N	=	14				

31. Die Kenntniss der Atomgewichte (Verbindungsgewichte) biet unentbehrliches Hülfsmittel für das Studium chemischer Vorgänge. — glücklichste Gedächtniss würde nicht im Stande sein, die chemische Zusar setzung der zahllosen Verbindungen etwa nach Procenten ausgedrückt s vergegenwärtigen. Kennt man hingegen die ein für allemal festges Atomgewichte der nicht allzu zahlreichen Elemente, sowie die (i Regel ganz einfachen) Atomverhältnisse, nach welchen die Element mit einander vereinigen, so kann man sich von der Zusammensetzung beliebigen Verbindung jederzeit Rechenschaft geben und nöthigenfalls de centischen Ausdruck der Zusammensetzung durch einfache Umrec finden.

Chemische Zeichensprache.

32. Chemische Zeichen (Symbole). Zur Erläuterung chemische gänge bedient man sich mit Vortheil einer besonderen Zeichensprache. den vollen Namen des Elementes zu schreiben, setzt man den Anfang staben seines lateinischen Namens; haben mehrere Elemente denselbe

s bedeutet z. B. die Formel HCl eine Verbindung *Chlorwasserstoff*, welche :em Molecül 1 Atom *Wasserstoff* (= 1 Gew. Th.) auf 1 Atom *Chlor* 5 Gew. Th.) enthält. Die chemische Formel des *Wassers* ist H_2O und besagt, liese Verbindung 1 Atom Sauerstoff verbunden mit 2 Atom Wasserstoff t.

ie chemische Formel ist also nicht allein der abgekürzte Ausdruck chemischen Verbindung, sondern sie bezeichnet geradezu ein Molecül Verbindung und gibt uns sofort Rechenschaft über deren qualitative quantitative Zusammensetzung; sie gestattet ferner, die procentische ımensetzung der Verbindung lediglich mit Hülfe der Atomgewichte Augenblick zu berechnen.

ufgabe: Man berechne die procentische Zusammensetzung folgender chen Verbindungen: HCl; H_2O; NH_3; P_2O_5; $CaCO_3$; SO_4H_2.

Vill man mehrere Molecüle einer Verbindung bezeichnen, so geschieht durch eine vorgesetzte Ziffer; dieselbe bezieht sich (auch ohne Anung einer Klammer) allemal auf sämmtliche nachfolgenden Elemente.

s würde z. B. der Ausdruck $3SO_4H_2$ in Bezug auf das Mengenverhältniss lemente gleichbedeutend sein mit $S_3O_{12}H_6$; ersterer besagt aber, dass drei üle einer Verbindung SO_4H_2 gemeint sind, wogegen die Formel $S_3O_{12}H_6$ [olecül mit der 3fachen Anzahl Atome bezeichnen würde.

4. **Chemische Gleichungen.** Um einen chemischen Vorgang (die sche „Reaction") anzudeuten, bedient man sich der chemischen :hung. Links vom Gleichheitszeichen schreibt man — durch das Plusn verbunden — die Elemente oder Verbindungen, welche auf einander einn („reagiren") sollen; rechts vom Gleichheitszeichen folgt das Ergebder Einwirkung, wobei die neu auftretenden Produkte wiederum durch 'luszeichen an einander gereiht werden.

o sind nachstehende Gleichungen geeignet, eine Reihe chemischer Vorgänge läutern, welche wir schon früher als Beispiele benutzt und mehr oder er ausführlich besprochen haben.

HgO *Quecksilberoxyd*			=	Hg *Quecksilber*	+	O *Sauerstoff*	(§ 10.)
Fe *Eisen*	+	S *Schwefel*	=	FeS *Schwefeleisen*			(§ 15.)
HgS *Schwefelquecksilber*	+	Fe *Eisen*	=	FeS *Schwefeleisen*	+	Hg *Quecksilber*	(§ 17.)
$CuCl_2$ *Chlorkupfer*	+	Fe *Eisen*	=	$FeCl_2$ *Chloreisen*	+	Cu *Kupfer*	(§ 17.)
$CuCl_2$ *Chlorkupfer*	+	H_2S *Schwefelwasserstoff*	=	CuS *Schwefelkupfer*	+	2HCl *Chlorwasserstoff*	(§ 18.)

Erforderniss für die Richtigkeit einer chemischen Gleichung ist offenbar, die nämlichen Elemente in der nämlichen Zahl von Atomen auf beiden a vertreten sind. — Dass übrigens eine chemische Gleichung (welche ja Vorgang nach ganz bestimmter Richtung hin ausdrücken soll) nicht, lies von den mathematischen Gleichungen gilt, schlechtweg umgekehrt n darf, ist selbstverständlich.

35. Verschiedene Schreibweise der Formeln; binäre und unitäre Formeln. Bei einer Verbindung von mehr als zwei Elementen bleibt vorläufig unentschieden, in welcher Weise oder Reihenfolge die Atome zu Molecülen zusammentreten. Bei der Verbindung SO_4H_2 (*Schwefelsäure*) z. B. kann man annehmen, dass sämmtliche 3 Elemente in der angegebenen Atomzahl zu einem Molecül vereinigt seien; man könnte jedoch auch zwei (oder mehr) verhältnissmässig einfachere Molecüle — gleichsam zu einem „Doppelmolecül" vereinigt — darin vermuthen und beispielsweise die Zusammensetzung der Schwefelsäure sich ausgedrückt denken durch die Formeln ($SO_3 + H_2O$) oder ($H_2S + O_4$) u. s. w. Die erstere Schreibweise liesse sich insofern rechtfertigen, als man in der That die Stoffe SO_3 und H_2O als selbstständige Verbindungen kennt, und weil durch directes Zusammenbringen dieser Verbindungen in der That Schwefelsäure erhalten werden kann: $SO_3 + H_2O = SO_4H_2$.

Die Verbindung H_2S ist zwar ebenfalls als solche bekannt, allein beim Zusammentreffen mit freiem Sauerstoff wird eine Verbindung H_2SO_4 ($= SO_4H_2$) nicht gebildet; die Existenz gesonderter Molecüle H_2S und O_4 in der Schwefelsäure hat aus diesem Grunde von vorn herein keine Wahrscheinlichkeit. — Aber auch für die Molecüle SO_3 und H_2O, durch deren gegenseitige Einwirkung die Verbindung SO_4H_2 thatsächlich erhalten werden kann, lässt sich durch nichts beweisen, dass sie noch als solche in dieser Verbindung existiren, und so lange der wirkliche Nachweis hierfür nicht geliefert werden kann, erscheint es am richtigsten, sämmtliche Elemente der Verbindung als zu **einem** Molecüle*) vereinigt sich vorzustellen.

Es braucht uns diese Anschauung indess nicht zu hindern, gelegentlich auch von anderer Schreibweise Gebrauch zu machen, insoweit dadurch der Ueberblick der Formeln und Gleichungen sich anschaulicher gestaltet. — In solchem Falle pflegt man die einfacheren Verbindungen, welche man für den Augenblick als (nähere) Bestandtheile des Ganzen gelten lässt, unter einander durch einen Punkt oder ein Komma zu verbinden. Mitunter gebraucht man hierfür auch das Pluszeichen — im allgemeinen weniger zweckmässig, da demselben, wie wir sahen, noch eine andere Bedeutung zukommt. Derartig geschriebene Formeln nennt man binäre Formeln. Die binäre Schreibweise der *Schwefelsäure* würde also beispielsweise lauten: $SO_3 . H_2O$ oder SO_3, H_2O oder auch $SO_3 + H_2O$. — Im Gegensatz zur binären steht die unitäre Schreibweise, welche sämmtliche Elemente der Verbindung in ein und dasselbe Molecül zusammenfasst; z. B. SO_4H_2 oder H_2SO_4.

36. Wirkliche Doppelverbindungen, Molecularverbindungen. Der binären Schreibweise bedient man sich regelmässig in Fällen, wo die Zusammen-

. einer Verbindung, welche durch die Formel $FeCl_2 + 4H_2O$ aus-
ist, mit welcher besagt sein soll, dass die Verbindung in der That
lecüle neben den Molecülen des Chloreisens enthalte.
rtige und anderweitige Verbindungen, von denen man Grund hat an-
dass sie verschiedenartige Molecüle einschliessen, werden „Doppel-
ıngen" oder auch wohl „Molecularverbindungen" genannt.

Eintheilung der Elemente.

eit lange ist man bemüht gewesen, die chemischen Elemente nach
ıen und unterscheidenden Merkmalen auf eine zweckmässige Weise
ilen, ohne dass es bis jetzt gelungen wäre, zu einem vollständig be-
ɜn System zu gelangen. Wie überall in der Natur, so finden wir auch
ılementen zwischen den äussersten Gegensätzen vielfach vermittelnde
;e, was eine Unterscheidung nach scharf gesonderten Gruppen aus-
ırschwert.

Metalle und Nichtmetalle. Eine althergebrachte, hauptsächlich
ıren Merkmalen beruhende Eintheilung unterscheidet unter den Ele-
etalle und Nichtmetalle.

Metalle, welche die überwiegende Mehrzahl bilden, erkennt man
ihrem eigenthümlichen optischen Verhalten; sie erscheinen unter
hnlichen Verhältnissen vollkommen undurchsichtig; die Eigen-
er Oberfläche, das Licht sehr vollständig zurückzuwerfen, ertheilt
len einen besonderen, mit nichts anderem vergleichbaren Glanz,
annten Metallglanz, der ja aus dem täglichen Leben hinlänglich
ıt. (Nur im Zustand sehr feiner Zertheilung, also beispielsweise in
n hört der Metallglanz auf, sie erscheinen alsdann matt und mehr
er dunkel gefärbt.) — Sämmtliche Metalle sind, wenigstens im
Zustand, gute Leiter der Wärme und Elektricität. — Bei
ıer Temperatur sind alle Metalle fest, mit alleiniger Ausnahme des
·s; in höherer Temperatur lassen sie fast sämmtlich sich schmelzen
'eise selbst verflüchtigen. — Die meisten Metalle, darunter nament-
ıekannteren und zum täglichen Gebrauch am meisten verwendeten,
dehnbar und besitzen in der Regel grosse Festigkeit (Eisen,
old, Silber u. s. w.). Das specifische Gewicht ist ausserordentlich
n und gewährt kein durchgreifendes Unterscheidungsmerkmal.

tmetalle oder Metalloïde*) nennt man alle diejenigen Elemente,
:ht zu den Metallen zu rechnen sind. Sie besitzen nicht oder
hmsweise Metallglanz, wenig oder gar keine Dehnbarkeit, in der
geringes Leitungsvermögen für Wärme und Elektricität. Im
bieten sie, ungeachtet ihrer verhältnissmässig geringen Anzahl,
serlich eine grössere Mannigfaltigkeit dar, als die Metalle. Bei

---

*) etalloïd" besagt eigentlich einen metallähnlichen Stoff und ist daher
ewählter Ausdruck — die einzige Aehnlichkeit besteht in der chemi-
ırlegbarkeit beider Klassen von Elementen.

gewöhnlicher Temperatur kennen wir darunten 4 Gasarten, 1 Flüssigkeit übrigen sind fest. Fast immer sind die Metalloïde durchsichtig wenigstens in dünnen Schichten durchscheinend, bald farblos, bald haft gefärbt. Eine entsprechende Vielseitigkeit bethätigt sich im chemis Verhalten der Nichtmetalle.

Einige Metalloïde nähern sich übrigens in gewisser Beziehung den Met und umgekehrt; eine ganz scharfe Grenze beider Gruppen lässt sich daher l ziehen, und so darf es nicht befremden, wenn mitunter dasselbe Element bal den Metallen, bald zu den Nichtmetallen gezählt wird.

39. Werthigkeit der Elemente. In neuerer Zeit werden die Elen oft ohne Rücksicht auf ihren äusseren Eindruck und ihre physikalis Eigenschaften — lediglich eingetheilt nach gewissen Eigenthümlichkeite chemischen Verhalten, insbesondere nach ihrer sogenannten Werthig

Mit dem Ausdruck Werthigkeit oder Quantivalenz eines Elem bezeichnet man dessen vorherrschende Neigung, sich mit 1 Atom oder mit 2, 3, 4 etc. Atomen eines anderen Elementes zu vereinigen. Mass der Werthigkeit gilt allgemein das *Wasserstoff*atom. Einwe heisst ein Element, wenn ein Atom desselben sich mit nur ein Atom Wa stoff zu verbinden pflegt; zweiwerthig, wenn sein Atom 2 Atome Wa stoff, dreiwerthig, wenn sein Atom 3 Atome Wasserstoff zu binden mag u. s. f.

Einwerthige Elemente sind .(ausser dem Wasserstoff selbst) z. B. *Brom*, *Jod*, weil sie mit Wasserstoff zu gleichen Atomen zusammentreten, v den Verbindungen:

$$HCl; \; HJ; \; HBr.$$

Zu den zweiwerthigen Elementen gehören *Sauerstoff* und *Schwefel;* Wasserstoffverbindungen lauten:

$$OH_2; \; SH_2.$$

Dreiwerthige Elemente sind u. a. *Stickstoff* und *Phosphor*, wie aus ihren W stoffverbindungen

[redacted]

Die Verwandtschaftseinheit eines einwerthigen Elements kann ausgeglichen er „gesättigt" werden durch ein anderes einwerthiges Element;

Beispiel: $\overset{I}{H}\,\overset{I}{Cl}$.

Die beiden Verwandtschaftseinheiten eines zweiwerthigen Elementes können sättigt werden entweder durch 1 Atom eines anderen zweiwerthigen Elementes ler aber durch 2 Atome eines einwerthigen Elementes;

Beispiele: $\overset{II}{Hg}\,\overset{II}{O}$; $\overset{II}{O}\,\overset{I}{H}_2$.

Ein dreiwerthiges Element besitzt 3 Verwandtschaftseinheiten, welche durch Atome eines einwerthigen Elementes Sättigung erfahren ($\overset{III}{N}H_3$; $\overset{III}{P}Cl_3$); oft eten auch 2 Atome des dreiwerthigen Elementes mit 3 Atomen eines zwei-erthigen in gegenseitige Sättigung, z. B. $\overset{III}{N}_2\overset{II}{O}_3$; $\overset{III}{As}_2\overset{II}{S}_3$.

Ein vierwerthiges Element kann beispielsweise gesättigt werden durch Atome eines einwerthigen oder durch 2 Atome eines zweiwerthigen

$\overset{IV}{C}H_4$; $\overset{IV}{Si}Cl_4$; $\overset{IV}{C}\overset{II}{S}_2$; $\overset{IV}{Si}\overset{II}{O}_2$.

41. Die Sättigung der Valenzen braucht nicht nothwendigerweise durch leichartige Atome zu erfolgen, es können sich vielmehr verschiedene Ele-ente nach Massgabe ihrer Werthigkeit dabei betheiligen. Es erhellt dies aus lgenden Beispielen, wobei wir die gegenseitige Sättigung ein oder mehrerer erwandtschaftseinheiten durch (eine entsprechende Anzahl) Bindestriche andeuten:

$$\overset{I}{K}-\overset{II}{O}-\overset{I}{H} \qquad \overset{I}{K}-\overset{III}{N}=\overset{I}{H}_2 \qquad \overset{II}{O}=\overset{III}{N}-\overset{I}{Cl}$$

$$\overset{II}{O}=\overset{IV}{C}=\overset{II}{S} \qquad \overset{II}{O}=\overset{IV}{C}=\overset{I}{Cl}_2 \qquad \overset{III}{N}\equiv\overset{IV}{C}-\overset{I}{H}$$

42. Verbindungen, welche noch eine oder mehrere Verwandtschaftseinheiten ls nicht gesättigt aufweisen, heissen ungesättigte Verbindungen (z. B. die erbindungen $\overset{IV}{C}H_2$ oder $H_2=\overset{IV}{C}=$; CO oder $=\overset{IV}{C}=\overset{II}{O}$). Die ungesättigten erbindungen sind meist sehr geneigt, durch Aufnahme der gleichsam fehlenden tome in gesättigte Verbindungen überzugehen.

43. Aequivalenz; Aequivalentgewichte. Für gleiche Werthigkeit ebraucht man den Ausdruck Aequivalenz. — Es sind beispielsweise:

					In Zeichen:
1 Atom	*Wasserstoff* äquivalent	1 Atom	*Chlor;*		$\overset{I}{H}$ äquivalent $\overset{I}{Cl}$;
1 „	*Sauerstoff* „	1 „	*Schwefel;*		$\overset{II}{O}$ „ $\overset{II}{S}$;
1 „	*Stickstoff* „	1 „	*Phosphor;*		$\overset{III}{N}$ „ $\overset{III}{P}$;
1 „	*Kohlenstoff* „	1 „	*Silicium;*		$\overset{IV}{C}$ „ $\overset{IV}{Si}$;

lemnach auch

1 Atom	*Sauerstoff* äquivalent	2 Atom	*Wasserstoff;*	$\overset{II}{O}$ äquivalent 2 $\overset{I}{H}$;
1 „	*Stickstoff* „	3 „	*Wasserstoff;*	$\overset{III}{N}$ „ 3 $\overset{I}{H}$;
1 „	*Kohlenstoff* „	4 „	*Wasserstoff;*	$\overset{IV}{C}$ „ 4 $\overset{I}{H}$;

nithin

1 Atom	*Wasserstoff* äquivalent	½ Atom	*Sauerstoff;*	$\overset{I}{H}$ äquivalent ½ $\overset{II}{O}$;
1 „	*Wasserstoff* „	⅓ „	*Stickstoff;*	$\overset{I}{H}$ „ ⅓ $\overset{III}{N}$;
1 „	*Wasserstoff* „	¼ „	*Kohlenstoff;*	$\overset{I}{H}$ „ ¼ $\overset{IV}{C}$.

Setzen wir statt der Symbole deren wahre Bedeutung, d. h. das dem be-treffenden Element zukommende Atomgewicht (also beispielsweise H = 1;

Cl = 35,5; O = 16; N = 14; C = 12 Gewichtstheile — vergl. §§ 30, 32), so erhalten wir

1 Gew. Th.	*Wasserstoff*	äquivalent	35,5	=	**35,5**	Gew. Th.	*Chlor*
1 „	*Wasserstoff*	„	$\frac{16}{2}$	=	**8**	„	*Sauerstoff*
1 „	*Wasserstoff*	„	$\frac{14}{3}$	=	**4,66**	„	*Stickstoff*
1 „	*Wasserstoff*	„	$\frac{12}{4}$	=	**3**	„	*Kohlenstoff*

u. s. w. f.

Die so gewonnenen Verhältnisszahlen, welche uns ausdrücken, wie viel Gewichtstheile irgend eines Elements chemisch gleichwerthig (äquivalent) sind mit 1 Gewichtstheil *Wasserstoff*, werden Aequivalentgewichte oder chemische Aequivalente genannt. Die chemischen Aequivalente sind theils identisch mit den Atom- oder Verbindungsgewichten (bei allen einwerthigen Elementen), theils repräsentiren sie sehr einfache (nämlich den Valenzeinheiten der mehrwerthigen Elemente entsprechende) Bruchtheile derselben. — Bei chemischen Berechnungen bedient man sich, um unnöthig grosse Zahlen zu vermeiden, statt der Atom- oder Verbindungsgewichte (vergl. § 31) auch häufig der Aequivalente.

Aus praktischen Rücksichten werden wir bei der demnächstigen Besprechung der einzelnen Elemente die ältere Eintheilung nach Metallen und Nichtmetallen in erster Linie zu Grunde legen. — Die Lehre von der Werthigkeit, so grosse Vortheile sie auch in vieler Hinsicht gewährt, ist doch noch keineswegs als endgültig abgeschlossen zu betrachten; vielmehr darf nicht verschwiegen werden, dass über die Werthigkeitsverhältnisse mehrerer (und darunter sehr wichtiger) Elemente die Meinungen der Chemiker noch auseinandergehen.

Ein weiteres Anordnungsprinzip, welches sich für die Folge wohl als das richtigste erweisen dürfte, gründet sich auf eigenthümliche und erst in neuester Zeit klarer erkannte Beziehungen zwischen den Atomgewichtszahlen verschiedener Elemente — ist aber gleichfalls noch nicht zu genügendem Abschluss gebracht und kann erst später besprochen werden (s. am Schluss der anorganischen Chemie).

15. Die wichtigsten Mittel den Aggregatzustand zu ändern sind me und Druck. Die meisten Flüssigkeiten lassen sich durch hinläng- Erhöhung ihrer Temperatur „verflüchtigen" oder „verdampfen" d. i. ver- n; die meisten festen Körper „schmelzen" d. i. verflüssigen und sslich ebenfalls in den gas- oder luftförmigen Zustand überführen. Um- rt lassen sich durch hinlängliche Abkühlung luftförmige Körper in ge, Flüssigkeiten in feste Körper verwandeln. — Die Ueberführung einer rt in den flüssigen Zustand („Verdichtung" oder „Condensation") ausser durch Abkühlung auch durch Druck bewirkt werden. Mit dem ren resp. Nachlassen des Drucks kehrt (wie bei zunehmender Wärme) rsprünglich luftförmige Zustand zurück.

mmoniakgas z. B. verwandelt sich in eine Flüssigkeit, wenn man es auf C. abkühlt; dasselbe geschieht schon bei gewöhnlicher Temperatur, wenn as Gas einem Druck von beiläufig 7 Atmosphären*) aussetzt. Das *Stick- gas* erfordert zur Condensation Abkühlung auf — 90° C. oder aber einen von ca. 30 Atmosphären bei mittlerer Temperatur.

s ist kaum zu bezweifeln, dass alle Substanzen (soweit sie unter den nten Einflüssen nicht etwa chemisch zersetzt werden) in sämmtlichen 3 Zu- n existiren können. Wo die Ueberführung in einen andern Aggregatzu- bis jetzt nicht gelang, müssen wir vorläufig die Unzulänglichkeit unserer nittel (Mangel an genügendem Druck oder entsprechender Temperatur- lerung) als Ursache gelten lassen.**)

6. **Auflösung. Absorption.** Der Aggregatzustand der Stoffe ändert ferner sehr häufig durch Mitwirkung anderer Stoffe von abweichendem gatzustande. Es findet dieses nicht allein bei chemischen Vorgängen, ir später an zahlreichen Beispielen sehen werden, sehr gewöhnlich statt, rn auch unter Verhältnissen, wo von einer chemischen Wirkung nicht de sein kann, insofern die Stoffe ihre wesentlichen Eigenschaften unver- t bewahren.

iele feste Körper nehmen in Berührung mit Flüssigkeiten selbst re Form an: sie lösen sich auf. (*Zucker* löst sich in *Wasser*, *Harz* kohol, *Gold* in *Quecksilber* u. s. w.).

benso können die meisten Gase unter Mitwirkung des Wassers (oder er Flüssigkeiten) verflüssigt werden. Auch in diesem Fall spricht on einer „Auflösung" des Gases in der Flüssigkeit, gebräuchlicher hier- ber ist der Ausdruck Absorption. (Der bekannte Salmiakgeist ist Auflösung von *Ammoniak*gas in *Wasser*, welches letzte mehr als sein ches Volum von diesem Gase zu absorbiren vermag. — Wasser, welches

---

*) Unter dem Druck einer „Atmosphäre" versteht man bekanntlich eine wirkung gleich derjenigen, welche die auf der Erdoberfläche lastende phärische Luft unter normalen Verhältnissen ausübt.

**) Die allerneueste Zeit hat hierfür eine höchst interessante Bestätigung ht. Eine Reihe von Gasarten (darunter *Sauerstoff*, *Wasserstoff*, *Stickstoff*, liche Luft u. s. w.) hatten bisher allen Versuchen der Ueberführung in anderen Aggregatzustand hartnäckig widerstanden; daher man sie als nanente" Gase bezeichnete. Unter Anwendung vervollkommneter Hülfs- ist es aber jetzt schliesslich gelungen, alle diese sogen. permanenten Luft- thatsächlich auch zu verflüssigen. — Allerdings erfordert hierzu beispiels- die *gewöhnliche Luft* den enormen Druck von 200 Atmosphären bei gleich- er Abkühlung auf mindestens 100° unter Null.

mit gewöhnlicher Luft in Berührung war, enthält stets etwas davon gelöst und ermöglicht dadurch z. B. die Athmung der Wasserthiere).

Anmerkung 1). Weit seltener findet zwischen Gasen und festen Körpern eine Absorption im eigentlichen Sinn (d. i. ein wirkliches Eindringen der Gasmolecüle zwischen die Molecüle der festen Substanz) statt. Das bekannteste Beispiel dieses (auch wohl als „Occlusion" bezeichneten) Vorgangs liefert das Verhalten des *Palladium*metalls gegen *Wasserstoff* (s. unter „Palladium").

Anmerkung 2). Mit dem Ausdruck „Absorption" (richtiger Condensation) bezeichnet man weiterhin auch die Fähigkeit fester Substanzen, Gase an ihrer Oberfläche anzuziehen und daselbst in einem verdichteten Zustand festzuhalten. Insbesondere kommt diese Fähigkeit porösen Substanzen zu, eben weil sie in kleinem Raum sehr viel Oberfläche darbieten. So besitzt z. B. der Platinschwamm (d. i. schwammig poröses *Platin*metall) ein so bedeutendes Condensationsvermögen für Gasarten, dass er unter Umständen sein mehr als 100faches Volum an Gas zu verschlucken oder (scheinbar) zu „absorbiren" vermag. Die nämliche Erscheinung bieten, wiewohl in schwächerem Grade, frisch geglühte Holzkohle und mehrere andere Stoffe. — Natürlich müssen sich in den Zwischenräumen der porösen Substanz die Gase in einem stark verdichteten Zustand (mitunter vielleicht geradezu in flüssiger oder selbst fester Form) befinden.

Anmerkung 3). Endlich belegt man mit dem Namen „Absorption" auch noch das besondere Verhalten vieler poröser Substanzen gegen in Wasser (oder anderen Flüssigkeiten) gelöste Stoffe: insofern jene befähigt sind, gewisse Bestandtheile der Lösung an sich zu ziehen, in ihren Poren festzuhalten und vor der Wiederauflösung zu schützen. — Gefärbten Flüssigkeiten z. B. kann durch die sehr poröse Knochenkohle der Farbstoff in der Regel mit Leichtigkeit entzogen werden (Entfärbung der rohen Säfte bei der Zuckerfabrikation). — Die Ackererde besitzt in vorzüglichem Grade die Fähigkeit, flüssigen Düngstoffen (Jauche u. s. w.) die wirksamen Bestandtheile zu entziehen und solche vor dem Auswaschen durch Regen u. s. w. zu bewahren („Absorptionsvermögen des Bodens").

47. Gesättigte Lösungen. Flüssigkeiten können von festen Körpern wie Gasarten oft sehr reichliche, aber stets nur begrenzte Mengen aufnehmen. Ist diese Grenze erreicht, so spricht man von einer gesättigten Lösung. — Die Grenze der Sättigung ändert sich mit der Temperatur. Die festen Substanzen (mit sehr wenig Ausnahmen) lösen sich in der Hitze reichlicher, als in der Kälte. Eine kalt gesättigte Flüssigkeit [redacted]

48. Aeussere Gestaltung der Stoffe. Krystallisirte und amorphe ubstanzen. Lediglich bei festen Körpern kann von einer selbstständigen estalt die Rede sein; Luftarten und Flüssigkeiten richten dieselben nach rer Umgrenzung, d. h. sie nehmen die Form des Gefässes an, in dem sie ch eben befinden. (Nur bei sehr kleinen Quantitäten gewinnen auch die üssigkeiten bestimmte eigene Form, und zwar die kleiner Kugeln—Tropfen).

49. Bei den festen Körpern gestaltet sich die äussere Formentwicklung hr mannigfaltig. Zunächst erfolgt dieselbe entweder nach bestimmten Getzmässigkeiten oder ohne jede wahrnehmbare Gesetzmässigkeit. Im ersteren ll bilden die Stoffe mehr oder weniger regelmässige, nach geometrischen setzen symmetrisch begrenzte Körper, sogenannte Krystalle: die beeffenden Stoffe heissen krystallisirte oder krystallinische Substanzen, ich wohl Krystalloïde. Substanzen, deren Structur keinerlei Regelmässigit erkennen lässt, heissen amorphe (d. i. „gestaltlose") Substanzen oder olloïde.

Beispiele krystallisirter Substanzen haben wir bei dem *Zucker*, dem *Kochlz*, dem *Kalkspath* u. s. w.; zu den amorphen Substanzen gehören u. a. *Glas*, *ife* und *Leim*. Manche Substanzen, z. B. die *Kieselerde*, können je nach Umänden krystallisirt oder amorph erscheinen.

50. Die meisten Elemente und chemischen Verbindungen (die künstlich rzustellenden sowohl als die natürlich vorkommenden — dem entsprechend e Mehrzahl der Minerale), können in irgend welcher Krystallform auftreten, ad es ist eine bestimmte Art von Krystallform für eine bestimmte ubstanz in der Regel wesentlich und charakteristisch.

So bildet das *Kochsalz* niemals andere als würfelförmige, oder doch dem Würfel ahe verwandte, der gewöhnliche *Salpeter* niemals andere als langgestreckte, ulenförmige Krystalle. — Obiger Satz ist übrigens nicht so zu verstehen, als enn jeder krystallisirbaren Substanz auch eine besondere, nur ihr eigenthümiche Krystallform zukäme. Beispielsweise krystallisiren sehr viele Substanzen ı Würfeln, sehr viele in langgestreckten Säulen.

51. Uebereinstimmung der Krystallform findet sich besonders äufig bei chemisch ähnlichen Stoffen und heisst alsdann **Isomorphismus.** somorph sind z. B. ***Chlornatrium*** und ***Jodkalium***, da diese Verbindungen mit 'ebereinstimmung der Krystallform (beide krystallisiren in Würfeln) zugleich ine grosse chemische Aehnlichkeit verbinden. (Sie sind „analog" zuammengesetzt, insofern die darin enthaltenen Elemente Natrium und Kalium inerseits — Chlor und Jod andererseits beziehungsweise einander sehr nahe ommen). Das Mineral Bleiglanz ***(Schwefelblei)*** krystallisirt gleichfalls in Vürfeln, ohne jedoch mit den vorigen Substanzen isomorph zu sein; denn eder die betr. Verbindungen noch die ihnen inwohnenden Elemente zeigen ine irgend hervortretende chemische Aehnlichkeit.

52. Abweichungen in der Krystallform bei ein und der nämlichen ubstanz finden sich gleichfalls nicht selten. Meist sind dieselben jedoch insofern unwesentlich, als die verschiedenen Krystallgestaltungen noch eine emeinsame Grundform durchblicken lassen (auf das nämliche „Krystallystem", s. w. u., zurückführbar sind). Sind, was übrigens weit seltener vorommt, die Abweichungen so bedeutend, dass die betreffenden Formen wenig

oder gar nichts gemeinsames mehr bieten (verschiedenen Krystallsystemen angehören): so spricht man von **Dimorphismus** (wörtlich Doppelgestaltung). Polymorph (vielgestaltig) nennt man eine Substanz, wenn sie neben wesentlich wechselnder Krystallgestaltung auch noch des amorphen Zustandes fähig ist.

53. Bedingungen der Krystallbildung. Die Entstehung der Krystalle ist darin begründet, dass die Molecüle der Substanz sich nach bestimmten Symmetriegesetzen aneinanderlagern, in einer Weise, deren nähere Erörterung in das Gebiet der Physik fällt; hier haben wir nur die Bedingungen hervorzuheben, welche eine derartige Aneinanderlagerung überhaupt ermöglichen. Zu diesen Bedingungen gehört vor allem hinreichende Beweglichkeit der Molecüle, und da diese am grössten ist bei flüssigen und gasförmigen Körpern, so beobachten wir Krystallbildung vorzugsweise dann, wenn Flüssigkeiten oder Gase in den festen Aggregatzustand übergehen oder wenn durch gegenseitige Einwirkung flüssiger oder luftförmiger Substanzen neue Verbindungen in fester Form gebildet werden.

Weit seltener tritt der Fall ein, dass (z. B. in Folge andauernder Erschütterung) die Theilchen fester Körper so weit Beweglichkeit erhalten, dass eine Umlagerung im Sinn der Krystallbildung erfolgen kann.

Es leuchtet ferner ein, dass eine regelmässige Aneinanderlagerung der Molecüle nur dann stattfinden kann, wenn keinerlei störende Einflüsse mitwirken; je ruhiger und langsamer daher die Krystallisation erfolgt, desto schönere und regelmässigere Krystalle werden erhalten. Im andern Falle resultiren häufig nur verworrene Gemenge undeutlicher Krystalle, „krystallinische" Niederschläge etc.

54. Beispiele der Krystallisation. Geschmolzener *Schwefel* liefert bei langsamem Erkalten deutliche Krystalle, die sich besonders schön zeigen,

Die Dämpfe einiger Substanzen gehen beim Abkühlen (ohne vorher flüssige Form anzunehmen) direct in den festen Zustand über, welchen Vorgang man als Sublimation bezeichnet. Sublimirende Substanzen nehmen in der Regel Krystallform an, wie man dieses bei *Jod*, *Kampfer* u. s. w. sehr schön beobachtet; das nämliche Verhalten zeigen *Wasser*dämpfe, wenn sie mit sehr kalten Dingen in Berührung kommen (Reif und Schnee — letzterer durch Abkühlung des Wasserdampfes innerhalb kalter Luft entstehend). — Versetzt man eine wässrige Lösung von *Chlorkalium* mit *Weinsäure* in genügender Menge, so entsteht eine neue chemische Verbindung (der sogen. *Weinstein*), welche nur wenig löslich ist und sich daher in Form sehr kleiner Krystalle, als „krystallinischer Niederschlag" rasch ausscheidet.

55. Unterscheidung der Krystallformen; Axen und Axensysteme; Parameter. Die Kenntniss der verschiedenen Krystallformen — deren umfassende Betrachtung den Gegenstand einer besonderen Wissenschaft, der Krystallographie ausmacht — ist für die Lehren der Chemie und Mineralogie von gleich erheblicher Bedeutung, da sie wichtige Beschreibungs- und Unterscheidungsmerkmale der Stoffe an die Hand gibt. Wir müssen daher die Grundzüge der Krystallkunde hier etwas näher ins Auge fassen.

Die Krystalle sind mehr oder weniger regelmässig gestaltete, von ebenen Flächen begrenzte Körper*). Die einzelnen Flächen werden begrenzt durch Kanten, diese durch Ecken. — In dem Fig. 1 (Tafel 1) abgebildeten regelmässigen Achtflächner oder Octaëder haben wir beispielsweise 12 Kanten und 6 Ecken; an dem Sechsflächner oder Würfel (Fig. 2) unterscheidet man 12 Kanten und 8 Ecken.

56. In jedem Krystall kann man sich zwei entgegengesetzte Ecken, oder auch die Mittelpunkte von Kanten oder Flächen verbunden denken durch gerade Linien, welche **Axen** genannt werden, und gegen welche die Begrenzungen des Krystalls in symmetrischer Weise angeordnet sind. So zeigt der Achtflächner Fig. 3 zwei gegenüberliegende Ecken, der Würfel Fig. 4 die Mittelpunkte zweier gegenüberliegenden Flächen durch eine Axe *MN* verbunden. — Drei oder mehr Axen, welche sich in ihrem gemeinschaftlichen Mittelpunkte schneiden, bilden ein Axenkreuz oder Axensystem. Die Hälfte einer jeden Axe, also das Stück vom Mittelpunkt bis zum Endpunkt, wird Halbaxe genannt. In jedem Axensystem denkt man sich eine der Axen (in der Regel diejenige, welche in ihrer Grösse oder sonstigen Eigenschaften vor den übrigen sich auszeichnet) aufrecht gestellt und bezeichnet dieselbe als Hauptaxe. Fig. 5 zeigt ein System dreier Axen, von denen *AD* Hauptaxe.

57. Derartige Axensysteme bilden das einfachste Mittel, die gegenseitige Lage der Flächen, Kanten und Ecken eines Krystalles zu bestimmen. Da,

---

*) Zu dem Begriff eines Krystalls gehört nothwendigerweise, dass die Regelmässigkeit bedingt ist durch gesetzmässige Anordnung der kleinsten Massentheilchen (§ 53.). Die Regelmässigkeit erstreckt sich also auch auf den inneren Bau des Krystalls und kann niemals durch Kunst nachgeahmt werden. Mittelst mechanischer Werkzeuge lassen sich zwar Modelle in der äusseren Form von Krystallen, niemals aber wirkliche Krystalle beschaffen.

um eine Ebene ihrer Lage nach zu bestimmen, nicht mehr als d r e i Punkte erforderlich sind, so ist die Lage einer beliebigen Krystallfläche in Bezug auf das Axensystem gegeben durch diejenigen 3 Punkte, in welchen 3 Axen (resp. Halbaxen, oder auch deren Verlängerungen) von der (nöthigenfalls genügend vergrössert gedachten) Fläche geschnitten werden. Die Abstände dieser 3 Schnittpunkte von dem gemeinsamen Kreuzungspunkte der Axen heissen die **Parameter** der Fläche. D i e L a g e j e d e r K r y s t a l l f l ä c h e ist a l s o b e s t i m m t d u r c h i h r e P a r a m e t e r, oder — sofern diese gleich oder ungleich und grösser oder kleiner gedacht werden können — d u r c h das g e g e n s e i t i g e V e r h ä l t n i s s i h r e r P a r a m e t e r.

In Fig. 6 ist die Lage der Fläche ABC bestimmt durch die Grösse ihrer Parameter OA, OB, OC oder durch das Parameterverhältniss $a:b:c$. In diesem Beispiel sind die Parameter gleichbedeutend mit den entsprechenden Halbaxen. — In Fig. 7 ist die Lage der Fläche $AB'C$ bestimmt durch die Grösse der Parameter OA, OB', OC, oder wenn wir annehmen, dass $OB' = 2.OB$ — durch das Parameterverhältniss $a:2b:c$; hier sind also zwei Parameter gleichbedeutend mit den entsprechenden Halbaxen, der dritte ist gleichbedeutend mit der auf das Doppelte v e r l ä n g e r t e n Halbaxe.

58. Krystallsysteme. Je nach der gegenseitigen Stellung und dem Grössenverhältniss der Axen lassen sich 6 wesentlich verschiedene Axensysteme unterscheiden, und da sich alle Krystallformen ohne Ausnahme auf eines oder das andere dieser Systeme beziehen lassen, unterscheidet man auch 6 verschiedene K r y s t a l l s y s t e m e*). Die Unterschiede der Axenverhältnisse, sowie die Benennungen der entsprechenden Krystallsysteme ergeben sich aus folgender Uebersicht:

I. Systeme mit 3 Axen.

A. Alle drei Axen stehen senkrecht auf einander

1) alle drei sind gleich . . . . **Reguläres System.**
2) zwei sind gleich, die dritte ungleich . . **Quadratisches System.**
3) alle drei ungleich . . . . **Rhombisches System.**

I. Reguläres System

tesserales oder tessularisches System genannt).

:hr mannigfaltigen Krystallformen dieses Systems lassen sich ehen auf 3 gleiche Axen (Fig. 8 Taf. 2), welche durchtwinklig zu einander stehen. Da alle Axen gleichwerthig*) völlig gleichgültig, welche derselben man hier als Hauptaxe wichtigsten Formen des regulären Systems sind:

;uläre Achtflächner oder das Octaëder (Fig. 9) ist um- : gleichen und gleichseitigen Dreiecken; er besitzt 12 gleiche Ecken; an jeder Ecke stossen 4 Flächen zusammen.

'läche des Octaëders (z. B. *f* Fig. 9) wird ihrer Lage nach be- e Ebene (*ABC*, Fig. 10), welche 3 Halbaxen in ihren Endpunkten Octaëderfläche besitzt daher 3 gleiche Parameter; oder mit es ist das Parameterverhältniss $a : b : c = a : a : a = 1 : 1 : 1$. — ıdige Octaëder zu zeichnen, braucht man nur die Endpunkte lbaxen durch gerade Linien zu verbinden, welche alsdann die vorstellen.

des Octaëders: häufig bei Mineralien wie künstlich dargestellten ›indungen; besonders schön beim *Alaun*.

·uläre Sechsflächner, gewöhnlich Würfel genannt, ist wie umschlossen von 6 gleichen Quadraten, er besitzt 12 Kanten n denen je 3 Flächen zusammenstossen.

f des Würfels wird ihrer Lage nach bestimmt durch eine Ebene e eine der Halbaxen (*OE*) in ihrem Endpunkte schneidet und anderen Axen (*AD* und *CF*) parallel läuft, oder was das nämlbeu in der Unendlichkeit schneidet. Zwei von den Parametern : sind also unendlich gross ($= \infty$), während der dritte gleich albaxe. — Nennen wir diesen letzten Parameter *a*, so ergibt sich rhältniss des Würfels $a : \infty : \infty$, oder (wenn wir *a* ein für alle tereinheit erheben) das Verhältniss $1 : \infty : \infty$. — Die Begrenfelflächen, d. i. die Würfelkanten ergeben sich durch die Linien, 6 Ebenen, die man sich in angegebener Weise durch die End·her Halbaxen gelegt denkt, einander schneiden. — Dass die Axen in die Mittelpunkte der Würfelflächen zu liegen kommen, uf den zugehörigen Flächen senkrecht stehen müssen, ist hierэres einleuchtend; ebenso auch, dass die Kantenwinkel (die enen je zwei Flächen sich schneiden) beim Würfel sämmtlich vorstellen.

l gehört zu den am häufigsten vorkommenden Krystallformen :*um*, *Flussspath* etc).

hombeu-Zwölfflächner (Rhombendodekaëder, auch Grait), Fig. 13, ist eine von 12 congruenten Rhomben umschlossene :t 24 gleiche Kanten und 14 Ecken, von denen 6 vierflächig, iflächig.

f dieses Körpers ist der Lage nach bestimmt durch eine Ebene ə zwei Halbaxen (*OB* und *OC*) in ihren Endpunkten, die dritte

Ebene des Papiers lassen sich natürlich nur 2 Dimensionen l mithin auch nur zwei Axen (*AD* und *BE* der Fig. 8) in ihrem verhältniss zur Anschauung bringen; die dritte, von vorn nach e (*CF*) muss nothwendig verkürzt und willkührlich schief Beim Zeichnen von Krystallen wird diese letztere Axe gewöhn-Länge, desgleichen der Winkel *FOE* (= *BOC*) auf ½ des wahren əi den meisten Systemen) reducirt.

Axe (*AD*) in der Unendlichkeit schneidet. Das Parameterverhältniss des Rhomb Zwölfflächners ist daher (wenn man für die unter sich gleichen Grössen *OB* u *OC* die Parameterlänge *a*, beziehungsweise die Parametereinheit einführt) $a : a : \infty$ oder $1 : 1 : \infty$.

In Rhombendodekaëdern krystallisirt vorzugsweise der *Granat*, worauf di obige Benennung Bezug nimmt.

60. Wie leicht ersichtlich, gibt es nur eine Art Octaëder, eine A Würfel, eine Art Rhombenzwölfflächner; alle Exemplare der genannten Form sind unter sich durchaus ähnlich, denn es bleiben ihre Parameterverhältnis ($a : a : a$; $a : \infty : \infty$; $a : a : \infty$) stets die nämlichen, welchen Werth *a* auc immer annehmen mag. Bei allen weiter zu betrachtenden Formen dagege ist das Parameterverhältniss ein variabeles; die betreffenden Krystalle könne daher bei gleichbleibender Zahl und Anordnung der Flächen bezüglich ihre Winkelverhältnisse Verschiedenheiten darbieten.

4) Der Viermal-Sechsflächner (Tetrakishexaëder oder Pyramide würfel, Fig. 15—17 Taf. 3) ist umschlossen von 24 congruenten, gleich schenkligen Dreiecken; er besitzt 36 Kanten und 14 Ecken. 12 der Kant sind länger als die übrigen und genau gruppirt wie die Kanten des gewöh lichen Würfels. Von den übrigen gehören je 4 einer — bald steileren, bal flacheren — vierseitigen Pyramide an, welche jeder Würfelfläche aufgeset ist. Von den 14 Ecken sind 8 sechsflächig und entsprechen ihrer Lage nac den Würfelecken, die übrigen bilden die Spitzen der aufgesetzten Pyramide

Die Fläche eines Pyramidenwürfels ist ihrer Lage nach bestimmt durch di Ebene, welche eine Halbaxe in ihrem Endpunkte, eine zweite in ihrer m-fach Verlängerung und die dritte in der Unendlichkeit schneidet. Parameterverhält niss mithin $a : ma : \infty$, oder $1 : m : \infty$. Fig. 18 gibt die Lage der Fläche *f* de vorhergehenden Abbildungen für den Fall, dass m successive $= {}^3/_2$; $= 2$; $= 3$, - welche Werthe bei diesen Krystallen am häufigsten vorkommen. — Pyramide würfel finden sich öfter bei *Flussspath* und sonstigen Mineralen.

5) Der Dreimal-Achtflächner (Triakisoctaëder oder Pyramide octaëder, Fig. 19) lässt sich ansehen als ein Octaëder, dessen Fläche ein

hiedenen Längen und 26 Ecken von 3fach verschiedener Art. — Je nach ›r verschiedenen Grösse der Kantenwinkel kann sich der Gesammteindruck s Hexakisoctaëders in grösserem oder geringerem Grade sämmtlichen bis-er betrachteten Formen des regulären Systems annähern, ohne natürlich mit ner derselben jemals völlige Uebereinstimmung zu zeigen.

Parameterverhältniss $a : ma : na$ oder $1 : m : n$. Fig. 24 zeigt die Lage der läche f für das Parameterverhältniss $1 : {}^3/_2 : 3$; nächstdem kommen die Ver-ältnisse $1 : 2 : 4$ und $1 : {}^5/_3 : 5$ am meisten vor. — Hexakisoctaëder finden sich ei *Flussspath*, *Granat*, *Diamant*.

61. Hemiëdrische Formen des regulären Systems. Ausser den vor-stehend beschriebenen 7 Hauptformen des regulären Systems kennt man och eine Reihe von Formen, welche hinsichtlich der Lage ihrer Flächen mit nen übereinstimmen, hinsichtlich der Zahl der Flächen aber von ihnen ab-eichen. Bei allen den bisher betrachteten Krystallgestalten sind die durch s Parameterverhältniss ihrer Lage nach gegebenen Flächen in der denkbar rössten Anzahl vorhanden; sie werden holoëdrische Formen genannt. iner jeden holoëdrischen Form entspricht nun (in der Regel) eine sogenannte emiëdrische Form (Hemiëdrie), d. h. eine Krystallform, welche bei un-eränderter Lage der Flächen (also gleichbleibendem Parameterverhältniss) ur die Hälfte der möglichen Flächenzahl aufweist. — Die bekanntesten emiëdrischen Formen des regulären Systems sind:

1) Das Tetraëder oder der reguläre Vierflächner. Er besitzt gleichseitig dreieckige Flächen, 6 gleiche Kanten, 4 Ecken. Das Tetraëder t die hemiëdrische Form des Octaëders, welche man sich dadurch entstanden enkt, dass die Flächen des Octaëders abwechselnd wachsen und ver-chwinden.

In Fig. 25 fällt die Tetraëderfläche *GHK* ihrer Lage nach mit der Oc-aëderfläche *ACE* zusammen, ebenso ist die Octaëderfläche *BCD* zu der 'etraëderfläche *GIK* angewachsen; wogegen die Octaëderflächen *ABC* und *'DE* völlig verschwunden sind u. s. w. Je nachdem eine und dieselbe)ctaëderfläche (z. B. *ACE*) sich zur Tetraëderfläche erweitert oder aber ver-chwindet und umgekehrt: entstehen zwei gleiche, aber der Lage nach ent-egengesetzte Tetraëder (Fig. 25 und 26), von denen das eine gleichsam das Spiegelbild des anderen darstellt. Man nennt sie Gegentetraëder.

Wie leicht einzusehen, müssen bei jeder Hemiëdrie 2 derartige Gegen-körper existiren, d. i. 2 gleiche Formen von entgegengesetzter Stellung, welche ich zur holoëdrischen Stammform gegenseitig ergänzen. — In Tetraëdern krystallisirt das sogen. *Schlippe'sche Salz*, ferner *Fahlerz* und einige andere Mine-ralien.

2) Das Petagon-Dodekaëder (Pyritoëder, Fig. 27 Taf. 5), umschlossen von 12 symmetrischen Fünfecken (Pentagonen) ist aufzufassen als die hemië-drische Form des Viermal-Sechsflächners (Pyramidenwürfels) und zeigt daher die entsprechenden Parameterverhältnisse.

Unsere Abbildung stellt ein Pentagon-Dodekaëder von dem Verhältniss $1 : 2 : \infty$ dar. — Findet sich bei den Mineralien *Pyrit* und *Glanzkobalt*.

Die übrigen Hemiëdrien des regulären Systems können ihres selteneren Vor-kommens halber hier übergangen werden. — Wie ist die hemiëdrische Form des Würfels beschaffen?

62. Combinationen des regulären Systems. Mit den vorerwäh Beispielen ist die Mannigfaltigkeit der Krystalle des regulären Systems n keineswegs erschöpft; sehr häufig kommt vielmehr der Fall vor, dass z und selbst mehr der bisher betrachteten Formen an ein und demsel Krystall gleichzeitig auftreten. Man nennt derartig zusammengesetzte o combinirte Formen Combinationen; nur die wichtigsten derselben kön hier angedeutet werden.

1) Octaëder und Würfel. Fig. 28 zeigt ein Octaëder, eingeschrie in einen Würfel von gleicher Axenlänge. Offenbar müssen hier die Spit des Octaëders in die Mittelpunkte der Würfelflächen zu liegen kommen. Denkt man sich, bei gleichbleibender Octaëderaxe, den Würfel allmä kleiner werdend, so bietet derselbe nicht mehr Raum genug für das v Octaëder: die Octaëderecken werden durch die Würfelflächen abgeschnitt und es entsteht zunächst eine Form wie Fig. 29, aufzufassen als ein Octaëd mit abgestumpften Ecken. — Bei stetig weiter gehender Verkleiner des Würfels geht von der Form des Octaëders mehr und mehr verloren, endlich (Fig. 30) nur noch kleine dreieckige Flächen als Reste der Octaë flächen übrig bleiben, wogegen die Form des Würfels mehr und mehr h vortritt. Die so entstandene Combination ist also gleichbedeutend mit ein Würfel, dessen Ecken abgestumpft sind durch die Flächen des O taëders. — (Bei noch weitergehender Verkleinerung des Würfels endli würden seine Ecken in die Flächen des Octaëders zu liegen kommen, Fig. 3

Eine eigenthümliche Art der Combination von Würfel und Octaëder e steht, sobald die Würfelaxe die halbe Länge der Octaëderaxe erreicht; ist dies der sogenannte Mittelkrystall (Fig. 32), bei welchem die Ka des Würfels auf einen Punkt reducirt erscheint. — Findet sich u. a. be *salpetersauren Blei.*

2) Octaëder und Rhombendodekaëder. In ähnlicher Weise erfü

[redacted]

II. Quadratisches System
(gleichbedeutend: tetragonales, viergliedriges oder zwei- und einaxiges System).

63. Die Formen dieses Systems lassen sich sämmtlich beziehen auf 3 rechtwinklig zu einander stehende Axen (Fig. 36), von denen 2 gleich gross sind, die dritte dagegen grösser oder kleiner. Diese letztere, ungleichartige Axe wird als Hauptaxe betrachtet (*AD* in Fig. 36), weil gegen sie die Begrenzungen des Krystalls vorzugsweise symmetrisch angeordnet sind. Die beiden gleichartigen Axen (*BE* und *CF*) werden Nebenaxen genannt; eine durch dieselben gelegte Ebene heisst Basis. Auf die zumeist quadratische Form der Basis bei den Krystallen des gegenwärtigen Systems bezieht sich der obige Name. — Die wichtigsten Formen des quadratischen Systems sind:

1) Die quadratische Pyramide (eigentlich Doppelpyramide), wegen ihrer Analogie mit dem Octaëder des regulären Systems auch quadratisches Octaëder genannt. Die quadratischen Pyramiden (Fig. 37—39) sind umschlossen von 8 congruenten gleichschenkligen Dreiecken und besitzen demnach 6 Ecken und 12 Kanten, von welch letzteren einerseits 8, andererseits 4 unter sich gleichartig sind.

Da die Länge der Hauptaxe in Bezug auf die Nebenaxen variabel ist, so sind unendlich-viele stumpfere und spitzere Pyramiden denkbar; die in der Natur auftretenden Krystalle bieten jedoch bezüglich des Variirens der Hauptaxe verhältnissmässig einfache Beziehungen.

Bezeichnet man die halbe Länge einer Nebenaxe mit a, die der Hauptaxe mit c, so haben wir das Parameterverhältniss $a : a : c$. Setzt man nun für irgend eine Pyramidenform $c = 1$ (indem man dieselbe als Grundform betrachtet), so findet man für die etwaigen spitzeren oder stumpferen Pyramiden, welche bei der nämlichen Substanz noch auftreten, der Regel nach nur die sehr einfachen Ausdrücke $c = 2$; $c = 3$ oder $c = \frac{1}{2}$. — Die Fig. 37—39 dargestellten Pyramiden stehen in derartig einfachem Verhältniss zu einander.

2) Das quadratische Prisma (quadratische Säule) ist nichts weiter als eine quadratische Pyramide mit unendlich langer Hauptaxe. — Denkt man sich die Hauptaxe c einer beliebigen Pyramide ins unendliche verlängert, so müssen auch die zugehörigen (ursprünglich convergirenden) Kanten unendlich lang und mit der Hauptaxe, wie unter sich, parallel werden. Je 2 der 8 gleichartigen Pyramidenkanten fallen alsdann in eine Linie zusammen; die 4 übrigen (die Basis umgrenzenden) Kanten kommen vollständig in Wegfall, da die betreffenden Kantenwinkel den Werth 2 R annehmen.

An sich betrachtet, bildet daher das quadratische Prisma eine von 4 der Hauptaxe parallelen Flächen umschlossene Figur von quadratischem Querschnitt (Fig. 40) und in der Richtung der Hauptaxe unbegrenzter Ausdehnung. Eine derartige, sogenannte offene Krystallgestalt kann natürlich für sich nicht existiren, eine unerlässliche Bedingung für das Auftreten des Prismas ist seine Begrenzung durch hinzutretende Combinationsflächen.

Parameterverhältniss des quadrat. Prismas $a : a : \infty c$.

3) Denkt man sich umgekehrt die Hauptaxe unendlich verkürzt, d. i. auf einen Punkt reducirt, so entsteht eine Ebene (Fig. 41), welche in der Richtung der Nebenaxen ohne Begrenzung verläuft; sie wird gerade

Endfläche oder (da sie mit der Basis der Pyramide zusammenfällt, rė derselben parallel geht) basische Endfläche genannt. Die Endfläche ka natürlich für sich allein ebenso wenig auftreten wie das Prisma; sie find sich aber häufig in Combinationen und zwar stets paarweise, die Au dehnung des Krystalls in der Richtung der Hauptaxe abschliessend. E derartiges Flächenpaar, welches (wie in Fig. 42 und 43) parallel mit d Basis den Krystall oben und unten begrenzt, wird auch wohl Pinakoi genannt.

Parameterverhältniss des Pinakoïds $\infty a : \infty a : c$.

64. Von den zahlreichen **Combinationen des quadratischen Systen** gedenken wir zunächst der von Prisma mit Endfläche (Fig. 42) und v Pyramide mit Endfläche (Fig. 43)*). Das Fig. 44 dargestellte zug spitzte Prisma erklärt sich unschwer als eine Combination von Prism und Pyramide; Fig. 45 zeigt eine zugespitzte Pyramide als Combinati zweier Pyramiden von verschiedenem Axenverhältniss. —

Eine weitere Art von Combinationen ergeben sich durch Verbindung d bisher betrachteten Formen mit Pyramiden und Prismen „zweiter Ordnung" Eine Pyramide zweiter Ordnung unterscheidet man von der vorhin b schriebenen („erster Ordnung") dadurch, dass man ihre Nebenaxen (st zwei gegenüberliegende Ecken) die Mittelpunkte zweier gegenüberliegend Kanten mit einander verbindend sich vorstellt (Fig. 46 Taf. 8). Bei de Prisma zweiter Ordnung (Fig. 47) treffen die Nebenaxen nicht mehr d Kanten, sondern die Mittelpunkte der Flächen.

Das Parameterverhältniss für die Pyramide zweiter Ordnung lautet sons $a : \infty a : c$; für das Prisma zweiter Ordnung $a : \infty a : \infty c$, wenn c wie früh Hauptaxe.

Wie leicht einzusehen, können Formen erster und zweiter Ordnung nu dann wirklich unterschieden werden, wenn beiderlei Arten neben einand auftreten, was thatsächlich häufig der Fall. Fig. 48 erläutert z. B. ein

jede beliebige als Hauptaxe betrachten, wählt aber dazu gewöhnlich diejenige Axe, in deren Richtung der betreffende Krystall vorwiegend ausgebildet erscheint. Von den beiden Nebenaxen heisst die längere: **Makrodiagonale**; die kürzere: **Brachydiagonale**. In unseren Zeichnungen ist jene allemal von vorn nach hinten, diese von links nach rechts gerichtet gedacht. Das Grössenverhältniss der 3 Axen bei den Krystallen dieses Systems muss in jedem einzelnen Fall durch besondere Messungen oder Berechnungen festgestellt werden. — Die wichtigsten Formen sind:

1) Die **rhombische Pyramide** (Rhombenoctaëder, Fig. 50 Taf. 9), umschlossen von 8 congruenten ungleichseitigen Dreiecken, 6 Ecken und 12 Kanten, von denen je 4 unter sich gleich sind und eine Ebene begrenzen, welche den Krystall in congruente Hälften theilt. Auf die stets rhombische Gestalt dieser Ebene (der **Basis**) bezieht sich der Name unseres Systems.

Aehnlich wie beim quadratischen kommen auch beim rhombischen System **spitzere** und **stumpfere** Pyramiden vor, hier aber in noch weit grösserer Mannigfaltigkeit, da die Axenlänge nach dreierlei Richtungen hin sich abändern kann (s. Fig. 51—53).

Betrachten wir eine Pyramide (Fig. 50) mit dem Axenverhältniss $a : b : c$ als Grundform, so können, je nachdem die eine oder die andere der Axen ihren Werth vergrössert (beispielsweise verdoppelt), 3 verschiedene Arten **spitzerer** Pyramiden entstehen: in Fig. 51 haben wir durch Verdoppelung der Hauptaxe das Verhältniss $a : b : 2c$; in Fig. 52 durch Verdoppelung der Brachydiagonale das Verhältniss $2a : b : c$; in Fig. 53 endlich durch Verdoppelung der Makrodiagonale das Verhältniss $a : 2b : c$. — Ganz analog können 3 verschiedene Arten **stumpferer** Pyramiden abgeleitet werden.

2) Das **rhombische Prisma** (rhombische Säule) entsteht, wenn eine der 3 Axen **unendlich grossen** Werth annimmt. Je nachdem dies mit der Hauptaxe oder einer der Nebenaxen geschieht, können offenbar 3 verschiedene Arten von Prismen auftreten. Durch ins unendliche fortgesetzte Verlängerung der Hauptaxe entsteht das **vertikale Prisma** (Fig. 54); durch entsprechende Verlängerung der Nebenaxen entstehen die **horizontalen Prismen** oder **Domen**, und zwar unterscheidet man das brachydiagonale (Fig. 55) von dem makrodiagonalen Doma (Fig. 56).

Alle Arten rhombischer Prismen sind (wie die quadratischen, vergl. § 63[2]) sogenannte **offene Figuren**, die für sich allein nicht existiren können, sondern Begrenzung durch irgend welche Combinationsflächen erfordern.

3) Die **Endflächen** (Pinakoïde) des rhombischen Systems sind ebenfalls dreierlei Art. Die **basische Endfläche** (Fig. 57 Taf. 10), in der Ebene der Nebenaxen (oder parallel mit derselben) verlaufend, entspricht durchaus der Endfläche des quadratischen Systems (vergl. § 63[3]); als **brachydiagonale Endfläche** (Brachypinakoïd) bezeichnet man die Ebene (resp. das **Flächenpaar**), welche der Hauptaxe und Brachydiagonale parallel verläuft (Fig. 58); die der Hauptaxe und Makrodiagonale parallel gerichtete Ebene (Fig. 59) heisst **makrodiagonale Endfläche** (Makropinakoïd). — Selbstverständlich können wiederum alle diese Endflächen nicht für sich, sondern ausschliesslich in Combinationen auftreten. Denkt man sich beispielsweise das vertikale Prisma Fig. 54 durch die basische Endfläche Fig. 57 oben und

unten abgeschlossen, so entstehen Formen, welche den durch Fig. 42 erläuterten (quadratischen) Combinationen von Prisma und Endfläche völlig analog sind. — Häufigere

66. Combinationen des rhombischen Systems sind u. a. das zugespitzte rhombische Prisma (Fig. 60), und die zugespitzte Pyramide (Fig. 61); Formen, welche nach dem früher gesagten keiner weiteren Erläuterung bedürfen. Eine eigenthümliche, übrigens ebenfalls leicht verständliche Gestalt bietet die Fig. 62 abgebildete Combination von vertikalem Prisma mit brachydiagonalem Doma.

In Formen des rhombischen Systems krystallisiren u. a. *Schwefel* (natürlicher, Fig. 61), *Zinkvitriol* (Fig. 62) und zahlreiche andere Substanzen.

IV. Monoklines System

(klinorhombisches, zwei- und eingliedriges System).

67. Von den 3 ungleichartigen Axen schneiden sich 2 schiefwinklig, während die dritte zu beiden rechtwinklig steht. Man wählt bei der Betrachtung der Krystalle nicht diese letztere, sondern eine der schiefwinkligen zur Hauptaxe. Ist in Fig. 63 (Taf. II) *AD* Hauptaxe, so heisst die dazu schiefwinklig stehende *BE* die Klinodiagonale, die auf beiden senkrecht gedachte Axe *OF* die Orthodiagonale. — Bei der Bestimmung der Krystalle dieses Systems hat man demnach nicht allein das Längenverhältniss sämmtlicher Axen, sondern auch die jeweilige Grösse des Winkels *AOE* (oder *AOB*) zu berücksichtigen. Als Grundform des ganzen Systems betrachten wir auch hier

1) Die monokline Pyramide. Wie Fig. 64 ausweist, ist dieselbe weit weniger symmetrisch ausgebildet, als die entsprechenden Formen der früheren Systeme. Von ihren 8 ungleichseitig dreieckigen Flächen sind nur je 4 unter sich gleichartig, deren Lage aus Fig. 64^a und 64^b deutlicher ersichtlich. Bemerkenswerth ist, dass weder die vollständige Pyramide jemals für sich vorkommt, noch dass auch in irgend welchen Combinationen die Pyramidenflächen vollzählig auftreten. Die betreffenden Combinationen

2) Die monoklinen Prismen und Domen kann man sich ganz ana-
ig den rhombischen ableiten. Denkt man an einer monoklinen Pyramide
ie Hauptaxe ins unendliche verlängert, so ergibt sich das aufrechte mono-
line Prisma (Fig. 65); aus entsprechender Verlängerung der Klinodiago-
ale geht das klinodiagonale Doma (Fig. 66) hervor; aus der Verlängerung
er Orthodiagonale das orthodiagonale Doma (Fig. 67). Die beiden
steren liefern rhombische Querschnitte und besitzen daher durchweg
eichwerthige Flächen; das orthodiagonale Doma dagegen liefert (wegen der
chiefwinkligen Stellung der Klinodiagonale zur Hauptaxe) einen rhomboï-
ischen Querschnitt und besitzt demnach 2 ungleichwerthige Paare unter
ich gleicher und paralleler Flächen. Von diesen ungleichwerthigen Flächen-
aaren tritt stets nur das eine oder das andere in Combinationen auf, wess-
alb man dieselben als Hemidomen bezeichnet. Auch hier nennt man das
em spitzen Axenwinkel zugehörige Flächenpaar das positive (+), das andere
as negative (—) Hemidoma (vergl. Fig. 67).

Im übrigen gilt von den monoklinen Prismen und Domen das beim
origen System erläuterte; namentlich ist zu beachten, dass alle diese Formen
ogenannte offene, d. i. an sich nicht vollständig begrenzt sind, und ledig-
ich in Combination mit anderweitigen Flächen an Krystallen vorkommen
önnen.

3) Die Endflächen oder Pinakoïde des monoklinen Systems leiten
ich gleichfalls ganz analog denen des rhombischen Systems ab. Man unter-
scheidet die basische Endfläche (Fig. 68 Taf. 12) von den klinodiagonalen
Fig. 69) und orthodiagonalen (Fig. 70).

68. Die **Combinationen** des monoklinen Systems zeigen begreiflicher-
weise weit minder symmetrische Gestaltung, als die früher betrachteten
Krystallformen und ihre richtige Deutung bietet daher zuweilen einige
chwierigkeit. Zur Erleichterung des Verständnisses ist in den nächstfolgen-
en Krystallzeichnungen jede charakteristische Combinationsfläche mit einer
Nummer bezeichnet, welche auf die Abbildung der bezüglichen einfachen Form
inweist. So erkennen wir in der durch Fig. 71 dargestellten Combinations-
orm sehr leicht das aufrechte Prisma (Fig. 65) wieder, oben und unten
egrenzt von der basischen Endfläche (Fig. 68) und an der vorderen und
interen Kante abgestumpft durch die klinodiagonale Endfläche (Fig. 69). —
ehnlich haben wir in Fig. 72 (der gewöhnlichen Krystallform des *Zuckers*)
in Prisma mit basischer Endfläche, dessen seitliche Kanten durch das
rthopinakoïd (Fig. 70) so stark abgestumpft erscheinen, dass nur ein
erhältnissmässig geringer Rest der ursprünglichen Prismaflächen übrig bleibt.
Fig. 73 (*Eisenvitriol*) zeigt wiederum ein (ziemlich flaches, beinahe tafel-
förmiges) Prisma mit basischer Endfläche, dessen an Stelle zweier
ehlenden Ecken symmetrisch angeordnete Dreiecksflächen augenscheinlich
em negativen Flächenpaar des (Fig. 67 für sich dargestellten) Ortho-
oma angehören. — Die gewöhnlichste Form des *Gypses* (Fig. 74 Taf. 13)
erklärt sich als eine Combination von Prisma mit negativer Hemipyra-
mide, vorn und hinten abgeflacht durch die klinodiagonale Endfläche. —
Fig. 75 endlich bietet die Combination aller drei Prismenarten; die

Flächen des aufrechten Prismas und des klinodiagonalen Domas sind vo zählig vorhanden, während das orthodiagonale Doma nur durch **eines** sein Flächenpaare, und zwar durch das negative Hemidoma, vertreten ist.

V. Triklines System
(ein- und eingliedriges System).

69. Demselben liegen 3 ungleichartige, durchweg schiefwinklig einander stehende Axen zu Grunde; die Symmetriegestaltung ist dem e sprechend bei den Krystallen dieses Systems auf das geringste Mass hera gedrückt. Die Wahl der Hauptaxe ist hier eine ziemlich willkührliche, m pflegt diejenige als Hauptaxe anzusehen, in deren Richtung die Krystalle a vollständigsten ausgebildet sind. Von den beiden Nebenaxen nennt man (grössere: Makrodiagonale, die kleinere: Brachydiagonale. In unser Zeichnungen hat man sich die Makrodiagonale in horizontaler Richtung v links nach rechts verlaufend vorzustellen (*BE* in Fig. 76); die Brachydiag nale (*CF*) von vorn nach hinten*), in schiefwinkliger Lage gegen die beid anderen Axen. — Auch hier betrachten wir als Ausgangsform des Syste

1) die trikline Pyramide (Fig. 77), wiewohl dieselbe in vollständig Ausbildung niemals für sich auftritt, noch auch an irgend welchen Combi tionen mit ihrer vollen Flächenzahl Theil nimmt. Wie leicht ersichtli sind von den 8 Flächen der triklinen Pyramide nur je zwei gleichwerth nämlich allemal diejenigen, welche (wie die in Fig. 77ᵃ angedeuteten) paral zu einander liegen. Man kann sich daher die Pyramide zerlegt denken 4 verschiedene Flächenpaare, sogenannte Viertelspyramiden, welche in d That völlig unabhängig von einander an Combinationen sich betheiligen, f sich allein existirend aber selbstverständlich nicht gedacht werden könne Um dieselben von einander zu unterscheiden, bezeichnet man sie nach d Lage, welche die dem Beobachter zugekehrte Fläche (eines jeden Paares)

entsprechend 2 ungleichwerthige Flächenpaare (Hemidomen) besitzt, gilt dies bei dem gegenwärtigen System für alle drei Prismenarten. Man unterscheidet diese ungleichwerthigen Flächenpaare nach ihrer Lage, rechts oder links, oben oder unten — ganz ähnlich wie dies bei den Pyramidenflächen geschah.

3) Die Endflächen oder Pinakoïde des triklinen Systems entsprechen ganz denen der vorigen. Die basische Endfläche geht parallel mit den Nebenaxen, die brachydiagonale Endfläche parallel mit Hauptaxe und Brachydiagonale, das Makropinakoïd parallel der Hauptaxe und Makrodiagonale.

70. Einige Combinationen des triklinen Systems dürften nach dem vorausgeschickten keine weiteren Schwierigkeiten bieten, zumal in den betreffenden Figuren die verschiedenartigen Flächen durch leicht verständliche Abkürzungen bezeichnet worden sind. In Fig. 78 haben wir zunächst das vollständige Prisma (bestehend aus dem rechten und linken Flächenpaare, *r. Pr.* und *l. Pr.*), in Combination mit basischer Endfläche (*B.E.*). In Fig. 79 (Taf. 14) erfolgt die beiderseitige Abgrenzung des Prismas anstatt durch die Endfläche durch das rechts obere Flächenpaar der Pyramide (*r. o. P.*, vergl. Fig. 77ᵃ). — Diese verhältnissmässig einfachen Formen kommen indess nicht so häufig vor, wie die complicirteren Gestalten Fig. 80 und 81 (beide z. B. beim *Kupfervitriol*). In Fig. 80 erkennen wir leicht die nächst vorhergehende wieder, nur mit dem Unterschiede, dass die Prismakanten einerseits durch die makrodiagonale (*M.E.*), andererseits durch die brachydiagonale Endfläche (*Br. E.*) hinweg genommen sind. In dem Fig. 81 abgebildeten Krystalle endlich treten zu den bisherigen Flächen noch die basische Endfläche (*B.E.*), sowie das brachydiagonale Doma (*r. o. Br. D.*) hinzu, letzteres mit seiner rechts-oberen (beziehungsweise links-unteren) Fläche.

VI. Hexagonales System
(rhomboëdrisches System).

71. Dieses System unterscheidet sich von allen übrigen dadurch, dass ihm nicht 3 sondern 4 Axen zu Grunde liegen. Drei derselben sind gleichwerthig und schneiden sich in ein und derselben Ebene (der Basis) unter gleichen Winkeln von 60°. Die vierte Axe, die Hauptaxe steht auf den übrigen senkrecht. (In Fig. 82 ist die Hauptaxe AD rechtwinklig zu allen übrigen zu denken, es ist ferner $BE = CF = GH$ und $BOC = COG = GOE = \frac{2}{3} R$). In Bezug auf die Symmetrieverhältnisse kommt hiernach das Hexagonalsystem dem quadratischen am nächsten, nur dass hier die Basis ein reguläres Sechseck (Hexagon) statt eines Quadrates bildet. — Als Grundform des Systems zu betrachten ist

1) die hexagonale Pyramide, umschlossen von 12 congruenten gleichschenkligen Dreiecken, 8 Ecken und 18 Kanten, von denen einmal 12, einmal 6 gleichwerthig (s. Fig. 83).

Bezeichnen wir die H... ...axen mit *a*, so ist ...verhältniss *a* : *c* ... mit *c*. die der unter sich gleichen ...fläche gegeben durch das ...urch eine Ebene, welche

die Hauptaxe in einer bestimmten Entfernung *c*, zwei Nebenaxen in gleichen Abständen *a*, die dritte Nebenaxe aber in der Unendlichkeit schneidet, d. i. mit derselben parallel geht.

Ganz entsprechend dem quadratischen System haben wir auch bei dem Hexagonalsystem spitzere und stumpfere Pyramiden, je nachdem die Länge der Hauptaxe wächst oder abnimmt; die bei ein und derselben Substanz auftretenden spitzeren und stumpferen Formen stehen aber erfahrungsmässig bezüglich der Länge der Hauptaxe in sehr einfachem Verhältniss (1 : 3; 1 : 2; 1 : $^1/_2$ u. s. w.) zu einander.

2) Das hexagonale Prisma steht zu der hexagonalen Pyramide genau in der nämlichen Beziehung, wie Prisma und Pyramide beim quadratischen System; es muss aufgefasst werden als eine Pyramide mit unendlich verlängerter Hauptaxe (Parameterverhältniss = $a : a : \infty a : \infty c$). Dem entsprechend ist das hexagonale Prisma wiederum eine offene Form, welche nur in Verbindung mit Combinationsflächen an Krystallen vorkommen kann.

3) Den Gegensatz zum Prisma bildet auch bei dem hexagonalen System die basische Endfläche; es gilt für dieselbe wesentlich das früher bemerkte. — Von den zahlreichen

72. Combinationen des Hexagonalsystems erwähnen wir beispielsweise die Fig. 84 dargestellte von Prisma mit Endfläche, sowie die beim *Quarz* (Bergkrystall) sehr gewöhnlich auftretende Combination von Prisma und Pyramide (Fig. 85 Taf. 15). — Besonderes Interesse wegen ihrer charakteristischen Gestalt und der Häufigkeit ihres Vorkommens bieten die

73. Hemiëdrien des Hexagonalsystems. Denkt man sich bei einer hexagonalen Pyramide eine beliebige Fläche vergrössert, die benachbarte verschwindend u. s. w. f. — wie dieses durch Fig. 86 angedeutet werden soll, so gelangt man zu einer von der halben Flächenzahl eingeschlossenen

[redacted]

fasst werden als die hemiedrische Form einer von der hexagonalen sich ableitenden **zwölfseitigen Pyramide**, deren nähere Erörterung hier indess zu weit führen würde.

---

74. Unvollkommenheiten der Krystalle; unvollständige Ausbildung; Verzerrung. Die in der Natur vorkommenden, wie auch die künstlich zu erhaltenden Krystalle zeigen selten derartig vollkommen regelrechte Formen, wie wir sie im vorhergehenden ausschliesslich besprochen haben. Der Grund hierfür ist leicht einzusehen. In einer zur Krystallisation geeigten Flüssigkeit z. B. wird die Ausbildung eines Krystalles nur dann ganz gleichmässig vor sich gehen können, wenn dieselbe nach keiner Seite hin auf Hindernisse stösst; also etwa, wenn der entstehende Krystall in der Flüssigkeit **frei schwebend** gedacht wird*). Für gewöhnlich aber bieten die Wandungen des Gefässes, oft auch gleichzeitig entstehende Nachbarkrystalle ein mechanisches Hinderniss für die allseitig gleichmässige Ausbildung. Auf diese Weise erklärt sich die Entstehung von **unvollständig** oder **einseitig** ausgebildeten Krystallen, deren Form übrigens, soweit sie überhaupt zur Entwicklung gelangt, noch volle Regelmässigkeit besitzen kann. — Es zeigt sich dies z. B. bei der Fig. 89 abgebildeten (beim *Alaun* häufig auftretenden) Form, welche nichts anderes ist als ein reguläres, aber nur **zur Hälfte** ausgebildetes **Octaëder**.

Häufiger noch begegnen wir einer mehr oder minder starken **Verzerrung** der Krystallform, die sich jedoch auch in diesem Falle auf die wahre Gestalt meist leicht zurückführen lässt. So gibt sich z. B. Fig. 90 ebenfalls als ein Octaëder des regulären Systems zu erkennen, welches in der durch Fig. 91 veranschaulichten Weise leicht zu der regelmässigen Form ergänzt werden kann. — Der hexagonal krystallisirende *Quarz* (Bergkrystall) zeigt nur ausnahmsweise die vollkommen regelrechte Ausbildung Fig. 92 (Taf. 16); abgesehen davon, dass die betreffenden Krystalle fast immer nur einseitig ausgebildet sind (da sie mit der anderen Seite dem Gestein aufsitzen), zeigen auch gewöhnlich die einzelnen Flächen von Prisma sowohl als Pyramide sehr ungleiche Entwicklung (vergl. Fig. 93).

Bei genauerer Betrachtung findet man alle diese Abweichungen darauf beruhend, dass gewisse Flächen dem Mittelpunkt des Krystalls näher oder ferner gerückt sind, immer aber in einer mit ihrer ursprünglichen Lage parallel laufenden Ebene sich befinden; alle für den ursprünglichen Krystall charakteristischen Winkel sind unverändert die nämlichen geblieben. Die **Verzerrungen** der Krystalle sind begründet in einer **parallelen Verschiebung einzelner Flächen**, welche auf die Neigung der Flächen in Bezug auf das Axensystem und somit auf das Parameterverhältniss der Flächen keinerlei Einfluss übt: die **für die ideale Krystallform ermittelten Gesetzmässigkeiten gelten mithin wesentlich auch für die verzerrten Gestalten.**

---

*) Durch Einhängen feiner Fäden, Haare u. s. w. in krystallisirende Flüssigkeiten kann man derartige Bedingungen wenigstens annähernd erreichen und dadurch in der That Krystalle von aussergewöhnlicher Regelmässigkeit erzielen.

75. Zwillingskrystalle. Nicht selten zeigen sich zwei Krystalle : und derart mit einander verwachsen, dass sie gegen eine gemeinsame Flä die Verwachsungsebene symmetrisch angeordnet erscheinen. Dabei die beiden Individuen eines solchen Zwillingspaars in der Regel nicht ständig, sondern (meist) nur halb ausgebildet, so dass es mitunter den schein gewinnt, als seien die Hälften eines vollständigen Krystalles in kehrter Lage (um 180° verdreht) zusammengefügt worden. In dieser W lässt sich z. B. eine beim *Gyps* häufig beobachtete Zwillingsform Fig. 94 die ursprüngliche Form Fig. 95 zurückführen.

Von den beschriebenen, sogenannten Berührungszwillingen u scheidet man die Durchkreuzungszwillinge, bei denen die zusam gewachsenen Individuen über die Verwachsungsebene hinaus ausgebildet : so dass dieselben sich gegenseitig gleichsam durchwachsen. Als Bei diene der Fig. 96 abgebildete Durchkreuzungszwilling des *Stauroliths.*

76. Unregelmässige Verwachsung; Krystallinisches Gefüge. sehr zahlreiche Krystalle in engem Raume gleichzeitig neben einander stehen, kommen dieselben natürlich noch unvollkommener zur Ausbild sie verwachsen alsdann zu einer verworrenen Anhäufung kleiner, undeu entwickelter Formen, die man je nach ihrem äusseren Ansehen als „Kör „Blätter", „Schuppen", „Spiesse", „haar-, draht- oder baumförmige Ge u. s. w. zu unterscheiden pflegt. Substanzen, welche in derartiger Form treten, werden im allgemeinen krystallinisch genannt; man spricht ihrem krystallinischen Gefüge (vergl. § 54) und bezeichnet dassel nach Umständen als „grobkrystallinisch", „feinkörnig", „blättrig", „stra u. s. w. f. „Dicht" nennt man das Gefüge, wenn die zusammengehä Theilchen so klein sind, dass daraus ein scheinbar amorpher, (mi des Mikroskops aber noch als krystallinisch erkennbarer) Zustand hervor

[redacted]

:üle*) ist die bemerkenswerthe Thatsache zuzuschreiben, dass die Krystalle Zerschlagen mit dem Hammer nicht etwa in unregelmässige Stücke zer- ;en, sondern nach ganz bestimmten Richtungen spalten. Die ıngsflächen verlaufen entweder vorwiegend in einer, häufiger aber in ren Richtungen, und zwar gehen sie den Krystallflächen parallel oder doch zu den letzteren in einer einfachen Beziehung. In vielen Fällen t es daher, aus dem Krystall regelmässig geformte Stücke herauszu- ı, welche bald die ursprüngliche Krystallform selbst, bald eine nahe ıdte, meist einfachere Gestalt besitzen und Kernformen genannt l.

liefert das in Würfeln krystallisirende *Steinsalz* würfelförmige, der in oëdern krystallisirende *Kalkspath* rhomboëdrisch geformte Spaltungsstücke. meist in Würfeln oder Würfelcombinationen auftretende *Flussspath* liefert n Spaltungsflächen, welche nicht dem Würfel selbst, sondern dem regu-)ctaëder — also einer krystallographisch sehr nahe verwandten Form ren. — Sofern man auf diese Weise auch aus unvollkommen ausgebildeten fällig beschädigten Krystallen noch regelmässige Spaltungsstücke erhalten liefert die Spaltbarkeit sehr werthvolle Fingerzeige für die Feststellung prünglichen Krystallform oder wenigstens des Krystallsystems, welchem reffende Substanz angehört.

Nur beiläufig soll an dieser Stelle des eigenthümlichen und für die Er- g der Krystalle oft wichtigen Verhaltens gegen das Licht gedacht . Ihr einfaches und doppeltes Lichtbrechungsvermögen, die Polarisation hts u. s. w. sind Eigenschaften, bezüglich derer wir auf das Gebiet der verweisen müssen. — Dasselbe gilt von dem Verhalten der Krystalle Wärme, Elektricität und Magnetismus.

Man vergl. die Anmerkung zu § 55.

ANORGANISCHE CHEMIE.

A. Nichtmetalle.

79. Wir rechnen hierher die 16 Elemente: ***Sauerstoff***, ***Wasserstoff***, ***S*** ***stoff***, ***Chlor***, ***Brom***, ***Jod***, ***Fluor***, ***Schwefel***, ***Selen***, ***Tellur***, ***Phosphor***, ***Arsen***, ***Anti*** ***Kohlenstoff***, ***Silicium*** und ***Bor***. — Ueber die allgemeinen Eigenschaften Nichtmetalle vergl. § 38.

I. Sauerstoff
(Oxygenium).
O = 16.

80. Eigenschaften. Der Sauerstoff als freies Element **besitzt äu** lich die grösste Aehnlichkeit mit gewöhnlicher (atmosphärischer) **Luft.** ist wie diese ein farb-, geruch- und geschmackloses G a s. — **Das**

[redacted]

Vir werden uns für die Folge der letzteren Berechnungsweise anschliessen nd wollen das auf *Wasserstoff* = 1 bezogene specif. Gewicht irgend eines lases oder Dampfes der Kürze halber seine Gasdichte, Dampfdichte ennen.

83. Das absolute Gewicht des Sauerstoffs beträgt 1,434 g pro 1 Liter las von 0° C. und bei normalem Atmosphärendruck (mittlerem Barometertand = 760 mm).

84. Veränderliches Volumen der Gase; Reduction der Gasmesungen. Als höchst elastische und durch Wärme stark ausdehnsame Körper lüssen die Gase unter wechselndem Einfluss des Drucks sowohl als der Tempeatur ihr Volum erheblich abändern. Je stärker der Druck und je tiefer die emperatur, desto kleiner das Volum, welches eine bestimmte Gewichtsmenge es Gases einnimmt. — Das Mariotte'sche Gesetz lehrt uns, dass das Volum ller Gase dem Druck umgekehrt proportional ist; d. h.: bei Verdoppeing des Drucks verkleinert sich das Volum auf die Hälfte, bei verdreifachtem ruck auf 1 Drittel u. s. w. — Das Gay-Lussac'sche Gesetz lehrt, dass (bei nverändertem Druck) alle Gase durch Wärme gleich stark und gleichmässig usgedehnt werden; und zwar vergrössert sich das Volum für jeden Wärmegrad es 100theiligen Thermometers um $^1/_{273}$ (= 0,003665) desjenigen Volums, welches em Gas bei 0° C. eigen ist.

85. Um die Quantität eines Gases nach Raumtheilen auszurücken, ist daher die Angabe erforderlich, bei welcher Temperatur nd bei welchem Druck die Messung erfolgte (vergl. § 83). Die Temeratur ermittelt man in bekannter Weise mit Hülfe des Thermometers; was die estimmung des Drucks anlangt, so mögen einige Andeutungen darüber hier olgen.

86. Vermöge seiner Elasticität leistet jedes Gas einen Gegendruck, welcher enau so gross ist, wie der Druck, den das Gas selbst erfährt. Dieser etztere lässt sich daher bestimmen, wenn man den Druck ermittelt, welchen das las seinerseits ausübt, z. B. auf in einer Barometerröhre befindliches Quecksilber. Vermag das zusammengedrückte Gas beispielsweise eine 100 mm hohe Quecklberschicht zu tragen, resp. ihr das Gleichgewicht zu halten, so sagt man: das as befindet sich unter dem Druck von 100 mm Quecksilberhöhe, oder kurzweg on 100 mm.)

Die uns umgebende atmosphärische Luft erfährt durch die darüber lastenen Luftschichten einen (etwas wechselnden) Druck, welcher sie befähigt, ihrerits einer Säule von (durchschnittlich) 760 mm Quecksilber — der sogen. mittren Barometerhöhe — das Gleichgewicht zu halten. Der Druck einer 760 mm hen Quecksilbersäule ist somit gleichbedeutend dem mittleren Druck der atmohärischen Luft und wird demgemäss als „Druck einer Atmosphäre" bezeichnet. in „Druck von 2 Atmosphären" besagt hiernach soviel als der Druck, welchen an durch 2 mal 760 = 1520 mm Quecksilberhöhe ausüben kann u. s. w. — In nlicher Weise wird der Druck, welchen die Luft oder ein anderes Gas unter gend welchen Umständen erfährt oder ausübt, allemal gemessen und ausgerückt durch die Höhe einer gleich stark lastenden Quecksilbersäule.

87. Will man Gasvolumina mit einander vergleichen, so geht dieses nur ann an, wenn die Messungen bei der nämlichen Temperatur und dem nämlichen ruck erfolgten, oder wenn man wenigstens berechnen kann, wie gross jene olume unter gleichen Verhältnissen des Drucks und der Temperatur sich herausestellt haben würden. — Die oben erwähnten einfachen physikalischen Gesetze estatten nun in der That zu berechnen, um welchen Betrag ein unter irgend elchen Verhältnissen beobachtetes Gasvolum sich ändert, wenn Druck und emperatur andere Werthe annehmen. Man nennt diese Berechnung die Reuction des Gasvolums (auf anderweitige Temperatur- und Druckverhältisse). Um die Gasmessungen durchweg vergleichbar zu machen, reducirt man weckmässig immer auf ein und dieselbe Temperatur (Normaltemperatur) nd ein und denselben Druck (*Normaldruck*) und wählt hierzu herkömmlicher-

weise meistens die Temperatur 0° und den Quecksilberdruck von 760 mm (sprechend dem mittleren Barometerstand oder dem gewöhnlichen Druck atmosphärischen Luft). Die Umrechnung erfolgt alsdann leicht nach der Fo

$$Vo = V \cdot \frac{b}{760} \cdot \frac{1}{1 + {}^1/_{273}\, t};$$

in welcher *Vo* das gesuchte Volum für die Temperatur 0° und 760 mm Dr *V* das bei irgend einem Druck *b* (in mm Quecksilberhöhe) und irgend e Temperatur *t* (in Graden des Celsius'schen Thermometers) beobachtete volum vorstellt. Die Zahl $^1/_{273}$ bedeutet den — wie oben erwähnt für alle (gleichen — Betrag, um welchen sich das Volum bei Erwärmung um 1° C. grössert (sie wird der „Ausdehnungscoëfficient" der Gase genannt).

Anmerkung: Offenbar können Normaldruck und Normaltemperatur beliebig anders gewählt werden und in der That kommt die Reduction au Temperatur und 1000 mm Druck der bequemeren Rechnung halber vielfac Anwendung. Noch zweckmässiger erscheint es, sämmtliche Reductionen vo nehmen auf 0° C. und 273 mm Druck. Die obige Formel wird dann nämlic

$$Vo = V \cdot \frac{b}{273} \cdot \frac{1}{1 + \frac{t}{273}}$$

$$= V \cdot \frac{b}{273 + t}$$

und man erspart sich die Multiplication mit $\frac{273}{760}$.

88. Erkennungsmerkmale des Sauerstoffgases. Von gewöhnli Luft kann man den Sauerstoff sofort unterscheiden, wenn man irgend e brennenden Körper in das Gas einführt: die Verbrennung setzt sic Sauerstoffgas fort, aber mit ausserordentlich gesteigerter Hef keit. Ein eben glimmendes Hölzchen entflammt darin augenblicklich verbrennt weit heller und rascher, als an der Luft. *Kohle*, *Schwefel*, *P phor* brennen in unserm Gas mit höchst glänzendem Licht; selbst *Eisen* Stahl (in Form von Draht oder Uhrfedern) unterliegen hier der Verbrenn unter lebhaftem Funkensprühen

Sauerstoff gefüllte Flasche ;von ungefähr 1—2 Liter Inhalt. Eine ;rosse Flasche *b* sei mit Wasser vollständig gefüllt, ihre Mündung iich unter dem Wasserspiegel der Schale *g*. In den Stopfen der ı sind luftdicht schliessend 2 Röhren eingefügt, von denen die eine, ım Boden der Flasche herabreicht, wogegen *d* nur eben den Kork

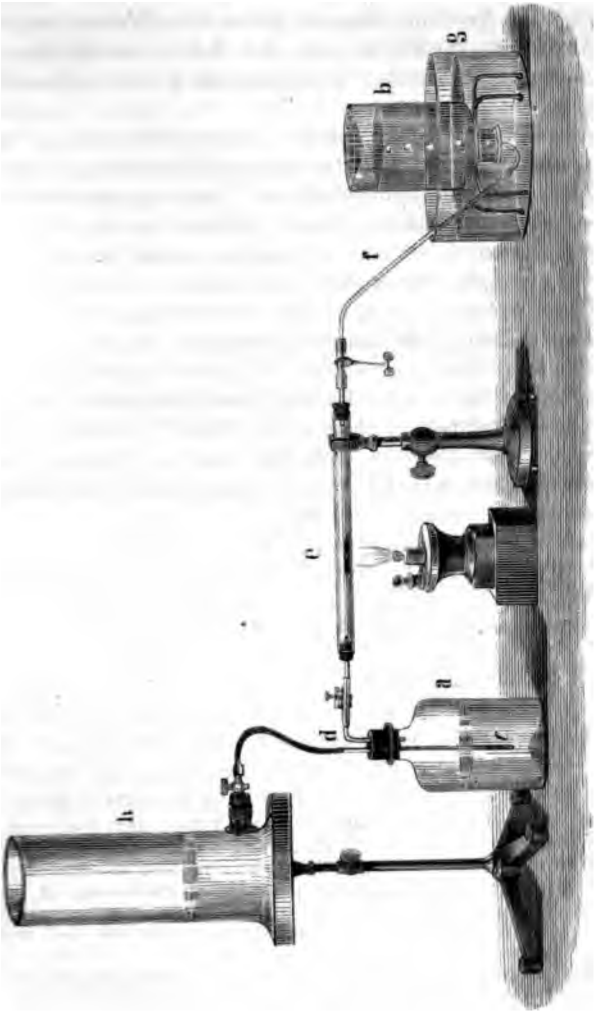


Fig. 3.

ıetzt. Ein erhöht aufgestellter Behälter *h* gestattet, die Flasche *a* nach ıen mit Wasser zu füllen und dadurch das Gas zu verdrängen; (dieses ı nach dem Oeffnen des Quetschhahns bei *d* durch das Röhrensystem *d e f* ichen, das Wasser von *b* in Gestalt von Gasblasen durchbrechen und

schliesslich die Flasche *b* — da diese gleich gross wie *a* — vollständig ausfüllen). Man bringe in den mittleren Theil der etwa fingerstarken Röhre *e* eine gewogene Menge (etwa 5 g) reiner, trockener Eisenfeile und erhitze die Stelle mittelst der Lampe, während man durch vorsichtiges Oeffnen von *d* Sauerstoff langsam darüber hinstreichen lässt. Das Eisen wird sich entzünden und unter Erglühen verbrennen. Nachdem die Feuererscheinung beendet, lässt man den in *a* noch vorhandenen Sauerstoffrest vollständig nach *b* übertreten (mit der Vorsicht, dass von keiner Seite Wasser nach *e* gelange, zu welchem Zwecke es unerlässlich ist, das Rohr *e* unmittelbar nach dem Uebertritt alles Gases von seiner Verbindung mit *d* und *f* durch Schliessen der Quetschhähne abzusperren!).

Der Augenschein lehrt, dass das in *b* aufgefangene Gas — welches sich bei näherer Prüfung als unveränderter Sauerstoff ausweist — sehr erheblich weniger beträgt, als dem Rauminhalt der Flasche *a* entspricht. Ein ansehnlicher Theil des Sauerstoffgases ist also, während es die Verbrennung des Eisens bewirkte, scheinbar verloren gegangen. — Der Inhalt des Rohres *e* wird gewogen*): er ergibt eine merkliche Zunahme. Da andere Stoffe hierbei nicht in Frage kommen, so kann die Gewichtszunahme des Eisens nur darin ihren Grund haben, dass dasselbe *Sauerstoff* aufgenommen hat und zwar diejenige Sauerstoffmenge, welche wir in der Flasche *b* gegenüber dem ursprünglichen Volum vermissen. Da der Inhalt der Röhre aber weder die Eigenschaften des Sauerstoffs noch die des Eisens**) mehr erkennen lässt und doch offenbar beide Elemente enthalten muss, so kommen wir zu dem Resultat, dass eine chemische Vereinigung zwischen *Sauerstoff* und dem verbrennenden *Eisen* stattfand.

Wenn man den beschriebenen Versuch in der nämlichen Weise beliebig oft wiederholt, so wird man finden, dass gleiche Mengen von Eisen bei der Verbrennung stets gleiche Gewichtszunahmen erfahren; das Produkt der Vereinigung besitzt demnach constante Zusammensetzung, erweist sich also auch in dieser Hinsicht als eine wahre chemische Verbindung (§ 16).

nnung aus dem einfachen Grunde, weil dasselbe gasförmig ist, gasförmig bleibt und daher in der umgebenden Luft sich alsbald verliert. Durch geeignete Vorrichtungen lässt sich jedoch stets nachweisen, dass auch die gasförmigen Verbrennungsprodukte der unverbrannten Substanz an Gewicht überlegen sind.

91. Verbrennung an der Luft. Die Verbrennungserscheinungen, welche wir in gewöhnlicher Luft wahrnehmen, haben ersichtlich die grösste Aehnlichkeit mit denen im Sauerstoffgas; nur dass sie weit weniger energisch verlaufen. Es entstehen jedoch Verbrennungsprodukte von ganz der nämlichen Beschaffenheit, und durch Anwendung geeigneter Methoden gelingt es, aus diesen Produkten *Sauerstoff* mit allen seinen Eigenschaften abzuscheiden.

Wir müssen daraus mit Nothwendigkeit schliessen, dass die gewöhnliche Luft Sauerstoff enthält, daneben aber noch einen anderen luftförmigen Bestandtheil, welcher ihre Verschiedenheit vom reinen Sauerstoff bedingt. (Wir werden diesen zweiten, an der Verbrennung nicht theilnehmenden Bestandtheil der Luft, dem man den Namen *Stickstoff* gegeben hat, späterhin näher kennen lernen.)

Für die Verbrennungen an der Luft gelten genau die nämlichen Gesetze, wie für die Verbrennung im reinen Sauerstoff; wir können die Luft als einen gleichsam „verdünnten" Sauerstoff ansehen.

92. Verwandtschaftsäusserungen des Sauerstoffs; rasche und langsame Verbrennung. Aus dem Mitgetheilten geht bereits hervor, dass der Sauerstoff die Fähigkeit besitzt, sich mit sehr vielen Stoffen chemisch zu vereinigen, wenn man sie zuvor auf eine angemessen hohe Temperatur (Entzündungstemperatur) erhitzt. Die Entzündungstemperatur ist für verschiedene Stoffe eine sehr verschiedene (Phosphor entzündet sich ausnehmend leicht — schon durch eine schwache Reibung, Schwefel bereits viel schwieriger; Kohle muss bis zum Glühen erhitzt werden).

Erhöhete Temperatur ist jedoch keineswegs ein Erforderniss für das Eingehen des Sauerstoffs in chemische Verbindungen überhaupt. Die chemische Verwandtschaft zwischen Sauerstoff und dem brennbaren Körper bewirkt bei der Entzündungstemperatur eine rasche und energische Vereinigung unter lebhafter Wärme- und Lichtentwicklung („rasche Verbrennung"); sie vermag aber auch eine allmählige Vereinigung vieler Körper mit Sauerstoff schon bei gewöhnlicher Temperatur herbeizuführen. Bei dieser „langsamen Verbrennung" wird zwar ebenfalls stets Wärme entwickelt, aber begreiflicher Weise nur langsam und daher weniger deutlich hervortretend; Lichtentwicklung ist damit nur ausnahmsweise verbunden.

Beispiele langsamer Verbrennung: Der *Phosphor* vereinigt sich sich schon unterhalb seiner Entzündungstemperatur langsam mit Sauerstoff und verbreitet dabei ein schwaches Licht und wenig Wärme. (Doch kann letztere unter günstigen Umständen bis zu der Entzündungstemperatur des Phosphors sich steigern, wo dann rasche Verbrennung mit lebhafter Feuererscheinung eintritt). — Eine sehr wichtige Rolle spielt die langsame Verbrennung bei den später zu betrachtenden Vorgängen der Verwesung und Athmung.

93. Oxydation; Oxyde. Unter Oxydation versteht man ganz allgemein die rasche oder langsame Vereinigung eines Körpers mit Sauerstoff, oder überhaupt die chemische Uebertragung von Sauerstoff auf irgend einen Körper. Oxydiren heisst soviel als „mit Sauerstoff verbinden". Die Sauerstoffverbindungen führen den gemeinsamen Namen Oxyde.

Diese Ausdrücke stehen in sprachlicher Beziehung zu dem Worte *Oxygenium* (Säureerzeuger), welches gleichbedeutend mit „Sauerstoff" ist. Beide Namen hat man dem Elemente desshalb gegeben, weil viele Verbindungen desselben — und darunter die am frühzeitigsten als solche erkannten — saure Eigenschaften besitzen.

Allgemeines über die Sauerstoffverbindungen oder Oxyde.

94. Oxydationsstufen. Die meisten Elemente vermögen sich mit Sauerstoff in mehreren Verhältnissen zu vereinigen, welche man Oxydationsstufen nennt. Die verschiedenen Oxydationsstufen eines und desselben Elements weichen in ihren Eigenschaften oft nicht weniger von einander ab, als wenn es sich um Oxyde ganz verschiedener Elemente handelte. Man unterscheidet die verschiedenen Oxydationsstufen am einfachsten durch vorgesetzte griechische Zahlwörter, welche die Zahl der in der Verbindung enthaltenen Sauerstoffatome ausdrücken, z. B. „*Schwefelmonoxyd*" SO; „*Schwefeldioxyd*" SO_2; „*Schwefeltrioxyd*" SO_3; *Phosphorpentoxyd* P_2O_5 u. s. w.

95. Säurebildende Oxyde; Säuren; Säureanhydride. Die höheren Oxydationsstufen der Metalloïde (und einiger Metalle) sind in der Regel säurebildende Oxyde; so genannt, weil sie in Berührung mit *Wasser* die Bestandtheile desselben (*Wasserstoff* und *Sauerstoff*) aufnehmen und dadurch in Verbindungen übergehen, welche **Säuren** heissen, weil sie oft einen ausgesprochen sauren Geschmack besitzen. Zu den weiteren Eigenthümlich-

s *Schwefeltrioxyd* SO_3 mit Wasser in Berührung kommt: $SO_3 + H_2O = O_4H_2$.)

Anmerkung: Im gewöhnlichen Sprachgebrauch nennt man die säurebilden Oxyde wohl auch schlechtweg „Säuren". Früher geschah dies sehr allemein, wiewohl mit Unrecht, da die charakteristischen Eigenschaften der Säuren st beim Hinzukommen der Elemente des *Wassers* hervortreten und weil überupt der *Wasserstoff* (nicht aber immer Sauerstoff) ein unerlässlicher Bestandeil aller Säuren ist.

96. Werden umgekehrt einer Säure die Elemente des *Wassers* entogen, so erhält man das säurebildende Oxyd:

$$\underset{\textit{Schwefelsäure}}{SO_4H_2} \text{ minus } \underset{\textit{Wasser}}{H_2O} = \underset{\textit{Schwefeltrioxyd („Schwefelsäureanhydrid")}}{SO_3}$$

s ist dieses der Grund, wesshalb die säurebildenden Oxyde auch die Beeichnung „Säureanhydride" d. i. Säuren, denen Wasser entzogen wurde, der „wasserfreie Säuren"*) führen.

97. Basenbildende Oxyde; Hydroxyde oder Basen. Im directen egensatz zu den säurebildenden Oxyden stehen die basenbildenden Oxyde der basischen Oxyde. Diese Verbindungen gehen bei Gegenwart von *Vasser* unter Aufnahme von dessen Bestandtheilen in sogenannte Hydroxyde der Basen (Einzahl: Basis oder Base) über, deren Eigenschaften denen der äuren entgegengesetzt sind. Der durch Säuren geröthete Lackmusfarbtoff wird durch Zusatz einer Basis wieder blau gefärbt.

Auch viele an sich rothe Farbstoffe des Pflanzenreichs werden durch Basen ebläut; viele an sich blaue dagegen grün gefärbt. So verhalten sich z. B. die eisten blauen Blumen, und beruht hierauf u. a. die bekannte grüne Verfärbung erselben durch Tabacksrauch oder Cigarrenasche.

Der Geschmack der Basen ist nicht sauer, sondern — sofern sie überupt in Wasser löslich sind — eigenthümlich beissend und ätzend; man ezeichnet ihn in der Regel als „laugenhaft", weil die gewöhnliche Aschenuge (eben durch ihren Gehalt an Basen) diesen Geschmack in hohem Grade esitzt.

Die basischen Oxyde gehören vorzugsweise den Metallen an, und jedes etall vermag mindestens ein solches Oxyd zu liefern; existiren zweierlei asische Oxyde eines und desselben Metalles, so pflegt man die sauerstoffichere Verbindung schlechtweg „Oxyd", die sauerstoffärmere „Oxydul" t nennen, z. B.

Fe_2O_3	FeO	HgO	Hg_2O
Eisenoxyd;	*Eisenoxydul.*	*Quecksilberoxyd;*	*Quecksilberoxydul.*

Versuchsbeispiele: Verbrennt man in einer mit Sauerstoff (oder ift) gefüllten Flasche etwas *Magnesium*draht oder — mittelst des Eisenffels — ein Stückchen *Natrium*, so entstehen basische Oxyde dieser Metalle, elche bei Zusatz von Wasser in Basen übergehen, deren Eigenschaften sich

*) Letzterer Ausdruck ist weniger zu empfehlen, weil er die unbegründete oraussetzung nahe legt, es sei in den Säuren wirklich Wasser als solches entlten.

durch Lackmuspapier u. s. w. leicht darthun lassen. — Das weisse Verbre nungsprodukt des Magnesiums, ***Magnesiumoxyd*** geht bei Berührung mit Wass über in die Basis ***Magnesiumhydroxyd***:

$$\underset{\textit{Magnesiumoxyd}}{Mg\,O} + \underset{\textit{Wasser}}{H_2O} = \underset{\textit{Magnesiumhydroxyd.}}{Mg\,O_2\,H_2.}$$

Das durch Verbrennen von Natrium erhaltene Natriumoxyd liefert unt gleichen Verhältnissen die Basis Natriumhydroxyd:

$$\underset{\textit{Natriumoxyd}}{Na_2O} + \underset{\textit{Wasser}}{H_2O} = Na_2O_2H_2 = \underset{\textit{Natriumhydroxyd}}{2Na\,O\,H}$$

Anmerkung: Statt des Ausdrucks „Hydroxyde" gebraucht man zuweil noch die ältere Bezeichnung „Hydrate" (z. B. „*Magnesiumoxydhydrat*" = *Mag siumhydroxyd*; „*Kaliumoxydhydrat*" oder „*Kalihydrat*" = *Kaliumhydroxyd*) — obsch den heutigen Anschauungen gemäss dem Worte Hydrat eine wesentlich ande Bedeutung zukommt (s. w. u.).

98. Indifferente Oxyde. Endlich kennt man noch eine ganze Rei von Oxyden, bei Metallen sowohl als Nichtmetallen, die in Verbindung mi Wasser weder Säuren noch Basen bilden. Man nennt diese Art von Oxyde die im übrigen sehr verschiedenartige Eigenschaften besitzen können, indifferente Oxyde und unterscheidet dabei, je nachdem sie mehr od weniger reich an Sauerstoff sind: Suboxyde („Unteroxyde"), Hyperoxyd (Superoxyde = „Ueberoxyde") u. s. w.; seltener kommt auch bei indifferenten Verbindungen die Unterscheidung zwischen „Oxydul" und „Oxyd" (s. oben) in Anwendung.

Beispiele: Die beim Verbrennen des ***Eisens*** in Sauerstoff entstehende Verbindung Fe_3O_4, gewöhnlich ***Eisenoxyduloxyd*** genannt, gehört zu den indifferenten Oxyden, da sie mit Wasser weder eine Säure noch eine Basis erzeugt. — Die Sauerstoffverbindungen der Nichtmetalle, sofern sie nicht zu den säurebildenden Oxyden gehören, sind allemal indifferente Oxyde. Die bekannteste dahin zu zählende Verbindung ist das *Wasserstoffoxyd* oder

[redacted]

2) Durch gegenseitige Wechselwirkung, welche stattfinden kann
  a) zwischen einem säurebildenden Oxyd und einer Basis;
  b) zwischen einer Säure und einem basischen Oxyd;
  c) zwischen einer Säure und einer Basis.

Beispiele:

	Säurebildendes Oxyd:		Basis:		Salz:		
a)	SO_3	+	$Na_2O_2H_2$	=	SO_4Na_2	+	H_2O
	Schwefeltrioxyd		*Natriumhydroxyd*		*schwefelsaures Natrium*		*Wasser*
	Säure:		basisches Oxyd:		Salz:		
b)	SO_4H_2	+	Na_2O	=	SO_4Na_2	+	H_2O
	Schwefelsäure		*Natriumoxyd*		*schwefelsaures Natrium*		*Wasser*
	Säure:		Basis:		Salz:		
c)	SO_4H_2	+	$Na_2O_2H_2$	=	SO_4Na_2	+	$2H_2O$
	Schwefelsäure		*Natriumhydroxyd*		*schwefelsaures Natrium*		*Wasser*

Alle diese verschiedenen Fälle der Wechselwirkung haben sonach gemein, ss neben einem Salze gleichzeitig *Wasserstoffoxyd* = *Wasser* gebildet wird.

Stellen wir uns vor, dass bei diesen Vorgängen die Säure sowohl als die ısis die Elemente des Wassers (H_2 + O) verliere, so würde ein säurebildendes d ein basisches Oxyd erübrigen, von denen wir annehmen können, dass sie nz wie in Fall 1) auf einander einwirken.

Bei diesen Wechselwirkungen gehen die besonderen Eigenschaften der iderlei Stoffe selbstverständlich verloren, da ja aus ihnen ganz neue emische Verbindungen entstehen. Sehr deutlich zeigt sich dies bei der genseitigen Einwirkung von Säuren und Basen, welcher Fall von den wähnten am häufigsten vorkommt.

Versuch: Man versetze eine Auflösung von *Natriumhydroxyd* (sogenntem Aetznatron) allmählig, zuletzt tropfenweise, mit verdünnter *Schwefel-ure* und prüfe von Zeit zu Zeit mit Lackmuspapier. Es wird ein Punkt ntreten, wo weder das blaue noch das rothe Probirpapier sich mehr verıdert. Man nennt diesen Punkt den Neutralisationspunkt. Durch Verunsten der Flüssigkeit erhält man Krystalle des entstandenen Salzes, welches *schwefelsaures Natrium*" benannt wird.

Die so gewonnene Verbindung zeigt — gleich vielen auf entsprechende Veise zu erhaltenden — eine gewisse äussere Aehnlichkeit mit dem gewöhnlichen *Kochsalz*, und dieses ist der Grund, wesshalb man den Ausdruck „Salze" auf ie ganze Klasse unserer Verbindungen übertragen hat.

Wenn Säuren und Basen auf einander einwirken, so heben ie ihre besonderen Eigenschaften gegenseitig auf („neutraliiren" einander); die dabei entstehenden **Salze** sind in der Regel hne Wirkung auf Pflanzenfarben (sie „reagiren neutral").

3) Sehr gewöhnlich endlich können Salze gebildet werden durch Einwirkung der **Metalle** auf Säuren:

SO_4H_2	+	Na_2	=	SO_4Na_2	+	H_2
Schwefelsäure		*Natrium*		*schwefelsaures Natrium*		*Wasserstoff*

ndem hierbei das Metall die Stelle des Wasserstoffs in der Säure einnimmt, ird der letztere in Freiheit gesetzt.

Versuch: Man tauche ein Stück *Zink*blech in mässig verdünnte *Schwefelsäure:* es entsteht sofort ein lebhaftes Aufbrausen von gasförmig freiwerdendem *Wasserstoff*. Das Metall löst sich dabei allmählig auf und beim Eintrocknen der Flüssigkeit erhält man Krystalle von *schwefelsaurem Zink.*

Man kann hiernach die Salze ansehen als Säuren, die an Stelle von *Wasserstoff* ein Metall enthalten. — Dieser gebräuchlichsten und einfachsten Erklärungsweise der Salze entspricht auch die übliche Art ihrer Benennung am besten. Der Ausdruck „schwefelsaures Natrium", „schwefelsaures Zink" will sagen, dass wir es hier mit einer „Schwefelsäure" zu thun haben, die an Stelle von Wasserstoff das Metall Natrium oder Zink enthält.

Auch die Wechselwirkungen zwischen Säuren und Basen (resp. basischen Oxyden, s. oben) können hiernach in dem Sinne gedeutet werden, dass das Metall der Basis an Stelle des *Wasserstoffs* in die Säure eintritt; nur dass letzterer hierbei nicht frei wird, sondern sich mit dem Sauerstoff der Basis zu *Wasser* vereinigt. Das Gesammtergebniss ist dahin auszusprechen, dass Basis und Säure Metall gegen Wasserstoff austauschen. — Der Vorgang versinnlicht sich leicht, wenn wir die ihren Platz tauschenden Elemente wie nachstehend schärfer markiren:

$$SO_4\mathbf{H}_2 + \mathbf{Na}_2O = SO_4\mathbf{Na}_2 + \mathbf{H}_2O.$$

$$SO_4\mathbf{H}_2 + \mathbf{Na}_2O_2H_2 = SO_4\mathbf{Na}_2 + \mathbf{H}_2O_2H_2$$

$$= SO_4Na_2 + 2H_2O.$$

101. Zur besseren Einprägung diene folgende

Uebersicht der verschiedenen Arten von Sauerstoffverbindungen:

A. Sauerstoff in Verbindung mit einem Element.

Metalloxyde:	Oxyde der Nichtmetalle:
Säurebildende Oxyde (höchste Stufen, seltener)	Säurebildende Oxyde (höhere Stufen, gewöhnlich)
Basenbildende Oxyde a) Oxyde (höhere Stufe) b) Oxydule (niedere Stufe)	(fehlen)

[redacted]

Raumtheil *Sauerstoffgas* und annähernd 4 Raumtheilen *Stickstoff*. Beide ıftarten sind nicht chemisch vereinigt, sondern nur mit einander gemengt. a der Stickstoff ein sehr „träges" Element ist, welches nur schwierig in erbindungen eingeht, so verhält sich die atmosphärische Luft in chemischer eziehung im allgemeinen wie verdünnter, d. h. in seinen Eigenschaften :was abgeschwächter Sauerstoff. So z. B. bei der Verbrennung (§ 91).

In den wahren chemischen Verbindungen des Sauerstoffs sind dagegen :ine Eigenschaften gar nicht mehr erkennbar*). Durch die Vereinigung mit ıderen Elementen verliert der Sauerstoff in der Regel seine gasförmige Gealt; bei weitem die meisten Sauerstoffverbindungen sind bei gewöhnlicher emperatur feste oder flüssige Körper, verhältnissmässig wenige sind gasırmig.

Unter den bei gewöhnlicher Temperatur flüssigen Verbindungen des Sauertoffs nimmt das *Wasserstoffoxyd* oder *Wasser* die erste Stelle ein; diese 'erbindung, welche sich bekanntlich in ausserordentlich reichlicher Menge uf der Erdoberfläche findet, besteht zu $^8/_9$ ihres Gewichts aus Sauerstoff.

Wie reich ferner die feste Erdrinde an diesem Element ist, geht aus ılgenden Angaben hervor. Zu den Gebirgs- und Bodenmassen, welche den ıberwiegenden Theil der Erdrinde ausmachen, gehören insbesondere die Quarz-, Kalk- und Thongesteine. Diese enthalten aber durchschnittlich kaum veniger als die Hälfte ihres Gewichts an Sauerstoff. Die übergrosse Mehrahl der Mineralien sind entweder Oxyde oder Salze, und verhältnissmässig ıur wenige sind ganz frei von Sauerstoff.

Da nächstdem auch an der Zusammensetzung des Pflanzen- und Thierörpers der Sauerstoff einen ähnlich hervorragenden Antheil nimmt, so kann nan getrost sagen, dass dieser Stoff reichlich ein Drittel des Gewichts von lem bekannten Theil unseres Planeten ausmacht.

103. Darstellung des Sauerstoffs in reinem Zustand. Der Sauertoff kommt zwar auch unverbunden sehr reichlich in der Natur vor, nienals aber in völliger Reinheit. Die gesammte Atmosphäre enthält mindestens 1 Trillion Kilogramm unverbundenen Sauerstoffs, jedoch mechanisch gemengt nit einer noch grösseren Menge eines anderen gasförmigen Elements, des Stickstoffs (s. oben). Da es kein einfaches Mittel gibt, beide Gasarten chlechthin von einander zu trennen, oder sonst den Stickstoff in der Weise u entfernen, dass reiner Sauerstoff übrig bliebe, so ist man für die Gewinıung desselben auf andere, mehr indirecte Methoden angewiesen. Man muss len Sauerstoff durch geeignete Mittel aus seinen Verbindungen abzuscheien suchen.

104. Eine der einfachsten und zugleich häufigsten Sauerstoffverbindungen st das *Wasser*, ein Oxyd des Wasserstoffs: H_2O oder $H_2\overset{II}{O}$ (welch' letztere 'ormel der Zweiwerthigkeit des Sauerstoffs gegenüber dem Wasserstoff Rechnung trägt, s. § 39). Durch die Wirkung der Elektricität lässt sich das

---

*) Mit höchst vereinzelten Ausnahmen; s. w. u. die Verbindung *Stickstoffoxydul*.

Wasser in seine Bestandtheile zerlegen: taucht man die von den Polen einer galvanischen Batterie ausgehenden Drähte so unter Wasser, dass sie einander nicht berühren, so entwickeln sich an beiden Drähten zahlreiche Gasbläschen; der positive Pol liefert Sauerstoffgas, der negative den ebenfalls gasförmigen Wasserstoff. Mittelst später zu beschreibender Vorrichtungen lassen sich die beiden Gase gesondert auffangen und hinsichtlich ihrer Eigenschaften untersuchen. — Den Zerfall des Wassers in seine Bestandtheile drücken wir aus durch die Gleichung

$$H_2O = 2H + O,$$

mit welcher gesagt ist, dass jedes Molecül der Verbindung (= 18 Gew. Th. Wasser) 2 Atome Wasserstoff und 1 Atom Sauerstoff*), d. i. 2 Gew. Th. Wasserstoff und 16 Gew. Th. Sauerstoff liefert.

105. Zur Darstellung grösserer Mengen von Sauerstoffgas ist obige Methode, auf welche wir in dem Kapitel „Wasserstoff" nochmals zurückkommen werden, ihrer Umständlichkeit halber weniger geeignet. Vortheilhafter bedient man sich hierzu gewisser Sauerstoffverbindungen, welche durch Hitze unschwer zerlegt werden können.

1) Als eine derartige Verbindung lernten wir das rothe *Quecksilberoxyd* bereits kennen. Wir sahen, dass dasselbe schon bei mässiger Glühhitze vollständig in seine Bestandtheile zerfällt, nach der Gleichung $HgO = Hg + O$.

216 Gewichtstheile (1 Molecül) *Quecksilberoxyd* liefern 200 Gew. Th. (1 Atom) *Quecksilber* und 16 Gew. Th. (1 Atom) *Sauerstoff*; man erhält mithin nicht ganz $7\frac{1}{2}$ Procent der angewandten Substanz an Sauerstoff. Die Methode ist demnach nicht sehr ergiebig und wird in Ansehung des hohen Preises der Quecksilberverbindungen selten benutzt.

Von besonderem Interesse ist dieser Versuch, weil er zu der höchst folgenreichen Entdeckung des Sauerstoffs (durch Priestley und Scheele 1774) geführt hat.

2) Während das Quecksilberoxyd beim Erhitzen seinen gesammten

MnO_2 zerfällt beim Erhitzen in eine niedere Oxydationsstufe Mn_3O_4, welche *Manganoxyduloxyd* genannt wird, und in freien *Sauerstoff*:

$$3MnO_2 = Mn_3O_4 + O_2.$$

Man gewinnt also nur den dritten Theil des vorhandenen Sauerstoffs; wieviel beträgt die Ausbeute an Sauerstoff in Procenten des angewandten Braunsteins?

Die Zersetzung des Braunsteins erfordert starke Glühhitze und kann daher zweckmässig nur in eisernen Gefässen und im Kohlenfeuer vorgenommen werden. Wegen seiner Umständlichkeit kommt daher auch dieses Verfahren trotz der Wohlfeilheit des Braunsteins nur mehr verhältnissmässig selten in Anwendung. — Um die Sauerstoffentwicklung aus Braunstein durch den Versuch im kleinen Massstab zu zeigen, genügt es, eine Messerspitze der Substanz in einem Röhrchen von strengflüssigem Glas über der Lampe möglichst stark zu erhitzen: ein der Mündung des Röhrchens genäherter glimmender Span wird entflammen.

3) Aus *Braunstein* (oder auch anderen Superoxyden) lässt sich Sauerstoff ebenfalls gewinnen durch Erwärmen mit einer starken Säure z. B. *Schwefelsäure*. Indem hierbei das Metall an die Stelle des Wasserstoffs der Säure tritt, entsteht ein Salz (*schwefelsaures Mangan*); aus dem Wasserstoff der Säure und dem Sauerstoff des Superoxyds bildet sich *Wasser*; da jedoch mehr Sauerstoff vorhanden ist, als der Wasserstoff zu binden vermag, so wird der Ueberschuss an *Sauerstoff* (in unserem Falle die Hälfte desselben) in Freiheit gesetzt. Der Vorgang lässt sich durch folgende Gleichung ausdrücken:

$$SO_4H_2 + \overset{II}{Mn}O_2 = SO_4\overset{II}{Mn} + H_2O + O.$$

(Das Mangan, als 2werthiges Element, vermag 2 Atome Wasserstoff in der Schwefelsäure zu vertreten.)

4) Von den zahlreichen sonstigen Methoden, deren man sich zur Darstellung von Sauerstoff bedienen kann, sei hier nur eine besonders hervor-

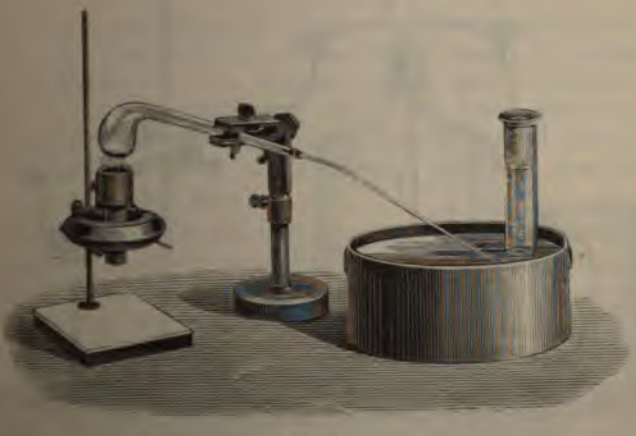


Fig. 4.

gehoben, weil sie gestattet, das Gas auf sehr bequeme Weise, in reichlicher Menge, ziemlich wohlfeil und von vorzüglicher Reinheit sich zu verschaffen.

Die Methode beruht auf der leichten Zersetzbarkeit eines **Sauerstoff** des *chlorsauren Kaliums* (gewöhnlich chlorsaures „Kali" genannt). **Das** saure Kalium, nach der Formel $KClO_3$ zusammengesetzt, entlässt : Hitze sämmtlichen *Sauerstoff* unter Hinterlassung von ***Chlorkalium*** (

$$KClO_3 = KCl + 3O.$$

Man braucht nur das Salz in einer Glasretorte (s. Fig. 4), welche m leitungsrohr versehen ist, mittelst der Spiritus- oder Gaslampe etwas über Schmelzpunkt zu erhitzen, um eine lebhafte Entwicklung von Sauerstoff bewirken, das auf die bereits bekannte Weise in mit Wasser gefüllten und Wasser umgestürzten Glocken oder Flaschen aufzufangen ist.

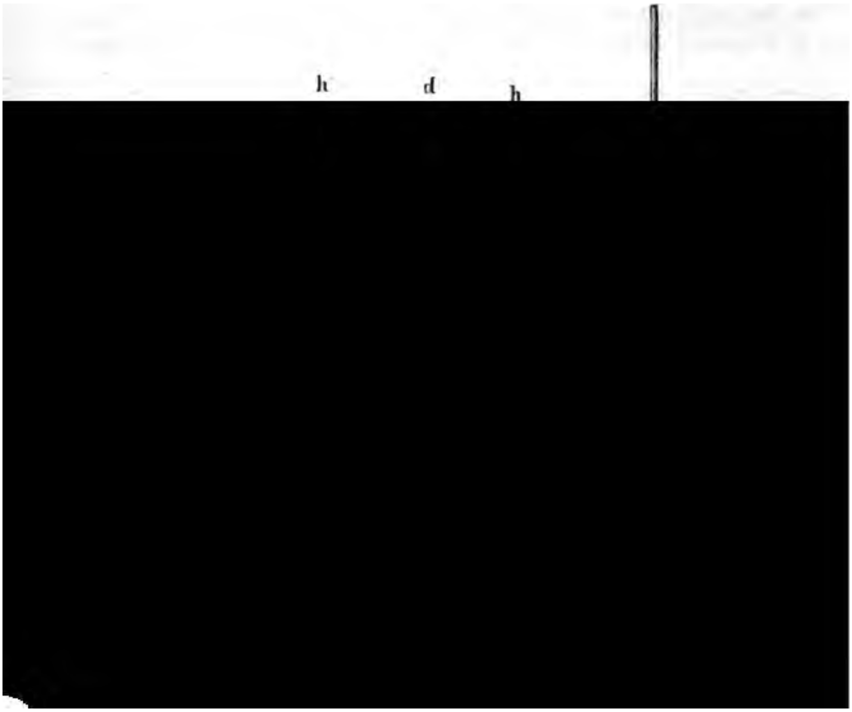
Aufgaben: 1) Wie hoch beläuft sich die Sauerstoffausb Gewichtsprocenten des angewandten Salzes?

2) Wie viel Gramm chlorsaures Kalium sind erforderlich, un Behälter von 25 Liter Inhalt mit Sauerstoffgas (bei 0° C. und g lichem Luftdruck) zu füllen?

Besonders leicht geht die Zersetzung des chlorsauren Kaliums vo wenn man demselben etwas gepulverten Braunstein (oder auch Kupfe Eisenoxyd u. s. w.) zumischt. Diese Substanzen selbst erleiden bei de setzungstemperatur des chlorsauren Kaliums keinerlei Veränderung Wirkung ist noch nicht völlig aufgeklärt.

Das auf letztbeschriebene Weise dargestellte Sauerstoffgas ist in der nicht ganz geruchlos, sondern besitzt einen eigenthümlich unangenehmen (Derselbe rührt von einer kleinen Menge *Chlor*gas her, welches gewissen bestandtheilen der (selten vollkommen reinen) Materialien des Handels Entstehung verdankt. Durch Schütteln mit etwas Kalkmilch, oder durch einfache Hülfsmittel lässt sich jedoch das Sauerstoffgas leicht völlig re geruchlos erhalten.

106. Gasbehälter. Zur Aufsammlung und Aufbewahrung gr Mengen Sauerstoff (oder von Gasen überhaupt) pflegt man sich beso



Einen Gasbehälter einfachster und leicht herzustellender Construction erläutert die nebenstehende Fig. 5. Durch den gut schliessenden Kork- oder Gummistopfen einer geräumigen Flasche *a* (auch wohl eines Säureballons) gehen 2 nicht zu enge Glasröhren (*c* und *d*) luftdicht hindurch; *c* fast bis zum Boden der Flasche, *d* nur bis zum Rande des Stopfens. An beide Röhren schliessen sich Gummischläuche (*gg*), welche mittelst der Schraubklemmen *hh* luftdicht absperrbar sind. — Soll der Behälter mit irgend einem Gas gefüllt werden, so verdrängt man die darin enthaltene Luft durch Wasser, welches man nach Oeffnen sämmtlicher Hähne aus einem erhöht aufgestellten Reservoir (vergl. Fig. 3 S. 51) durch *c* einfliessen lässt. Sobald alle Luft durch *d* entwichen, wird *c* von dem Wasserreservoir abgetrennt, *d* dagegen mit dem Gasentwicklungsapparat (z. B. einer Retorte *b*) in Verbindung gebracht. Der Druck des sich entwickelnden Gases bringt das Wasser zum Abfliessen durch *c* in ein beliebig untergesetztes Gefäss. Nachdem der Behälter auf diese Weise von Wasser entleert und statt dessen mit Gas gefüllt, wird die Retorte beseitigt und durch Anziehen der Schraubhähne *hh* das Gas von der äusseren Luft vollkommen abgesperrt. — Unter solchem Verschluss kann das Gas lange aufbewahrt werden; will man damit experimentiren, so braucht man nur die ursprüngliche Anordnung wieder herzustellen, d. h. *c* mit einem hinlänglich hoch stehenden Wasserbehälter zu verbinden, um nach Oeffnung der Hähne das Gas durch *d* zum Ausströmen zu bringen, beziehungsweise nach dem Ort der Verwendung zu leiten. — Grössere Gasbehälter werden meistens aus Blech gefertigt; sie können begreiflich unbeschadet des Zwecks in den Einzelnheiten mannigfach abgeändert und eleganter ausgestattet sein, als die vorbeschriebene einfache Vorrichtung.

107. Anwendung des Sauerstoffgases. Praktische Verwendung hat reiner Sauerstoff bisher nur in beschränktem Masse gefunden. Wegen der ausnehmenden Lebhaftigkeit, mit welcher dies Gas die Verbrennung unterhält, benutzt man dasselbe statt Luft zur Speisung von Gebläsevorrichtungen in Fällen, wo es sich um Erzielung aussergewöhnlich hoher Hitzegrade handelt, wie solche z. B. beim Schmelzen und Giessen des Platinmetalles erforderlich sind. — Eine Beimengung von wenig Sauerstoff erhöht sehr erheblich die Leuchtkraft der Gasflammen und kommt daher wohl mitunter in Anwendung.

Allgemeinere Bedeutung des Sauerstoffs.

108. Im Haushalt der Natur spielt der Sauerstoff vor allen Elementen eine höchst bedeutsame und vielseitige Rolle. Es ist dies begründet

a) in seiner ausserordentlich massenhaften und allgemeinen Verbreitung. Der Sauerstoff macht dem Gewicht nach, wie schon erwähnt, reichlich ein Drittel von dem bekannten Theil unseres Planeten aus. Er findet sich in der Luft, im Wasser und in der festen Erdrinde; er bildet einen wesentlichen Bestandtheil unseres eigenen Körpers gleich des aller Thiere und Pflanzen; er ist in der Nahrung enthalten, ohne welche kein lebendes Wesen bestehen kann;

b) in seinen ebenso lebhaften als vielseitigen Verwandtschaftsäusserungen. Dieselben bethätigen sich bei den alltäglichsten und für unsere Existenz bedeutsamsten Vorgängen. Nur wenige chemische Erscheinungen beobachten wir in der Natur, bei denen nicht dem Sauerstoff eine Rolle mit zufiele.

109. Vorgänge in der Natur, welche auf Sauerstoffaufnahme beruhen. Die grosse Mehrzahl der stofflichen Veränderungen, welche wir in unserer Umgebung wahrnehmen, beruhen auf dem Eingehen des Sauerstoffs in chemische Verbindungen, also auf Oxydationsvorgängen. Als wichtigste, weil im grössten Massstabe stattfindende Oxydationsprocesse sind zu be-

zeichnen: die rasche Verbrennung; die langsame Verbrennung (Verwesung) der Organismen; der Athmungsprocess; die Verwitterung der Gesteine.

1) Die rasche Verbrennung, d. i. der mit deutlicher Wärme- und Lichtentwicklung (Feuererscheinung) vor sich gehende Oxydationsprocess ist uns in seinen Erscheinungen und alltäglichen Nutzanwendungen hinlänglich geläufig; machen wir uns doch diesen Vorgang dienstbar zum Zwecke der Heizung und Beleuchtung, zum Treiben der Dampfmaschinen und zu zahllosen anderen Verrichtungen des täglichen Lebens.

2) Die langsame Verbrennung äussert sich in weniger augenfälliger aber darum nicht minder bedeutsamer Weise; sie kommt hauptsächlich in Betracht bei der Verwesung. Stoffe „organischen" Ursprungs, d. i. Reste von Thieren und Pflanzen, welche auf oder unter der Erde dem Einfluss der Luft ausgesetzt sind, erleiden unter allen Umständen eine raschere oder langsamere Veränderung; sie erfahren eine fortschreitende Verminderung und scheinen schliesslich spurlos zu verschwinden. Bei diesem Vorgang der sogenannten „Verwesung" wirken zwar verschiedene Ursachen gleichzeitig mit, eine Hauptrolle aber fällt allemal dem Sauerstoff zu. Er ist namentlich die Ursache des allmähligen Verschwindens der verwesenden Substanzen, indem er sich mit deren hauptsächlichen Bestandtheilen zu gasförmigen (oder doch flüchtigen) Verbindungen (*Kohlensäure*, *Wasser* etc.) vereinigt, welche sich in die Atmosphäre verbreiten und somit unserer unmittelbaren Wahrnehmung entziehen. (Wir werden späterhin sehen, dass diese gasförmigen Produkte nicht verloren gehen, sondern dass sie im Gegentheil die lebenden Wesen — und zwar zunächst die Pflanzen — mit neuem Material zur Erzeugung ihrer Körperbestandtheile versorgen.)

3) Ein ähnlicher langsamer Verbrennungsprocess, wie ihn die Verwesungserscheinungen darbieten, vollzieht sich unausgesetzt im lebenden Körper;

weise der Nahrungsbestandtheile) mit Sauerstoff; sie beträgt durchschnittlich 37° C. beim Menschen und schwankt zwischen 36 bis 42° bei den übrigen Warmblütern.

Ganz ähnliche Oxydationsvorgänge finden auch regelmässig im Körper der lebenden Pflanze statt und bedingen den Athmungsprocess der Pflanzen. Die Athmung der Pflanzen erfolgt jedoch im allgemeinen weit weniger energisch, und es kann daher von einer Eigenwärme der Pflanzen nicht eigentlich die Rede sein. Nur ausnahmsweise, z. B. bei der Keimung der Samen erfolgt die Oxydation rasch genug, um eine merkliche Temperaturerhöhung zu bewirken; die Selbsterwärmung des Malzes (d. i. keimender Gerste) liefert ein bekanntes Beispiel hierfür.

4) Die Verwitterung der Gesteine endlich, welche so grossartige Veränderungen in der leblosen (anorganischen) Natur zur Folge hat und beispielsweise die Entstehung der Ackererde im Laufe der Zeiten veranlasst, beruht ebenfalls zum nicht geringen Theil auf dem directen Einfluss des Sauerstoffs; es können jedoch die hier in Betracht kommenden Verhältnisse erst später näher erläutert werden.

110. Vorgänge in der Natur, welche auf Austritt des Sauerstoffs aus seinen Verbindungen beruhen (sogen. Reductionsvorgänge) werden verhältnissmässig seltener beobachtet. Wir haben hier nur eines Falles vorläufig zu gedenken, der indess für den Haushalt der Natur von immenser Bedeutung ist: Die grünen Theile der Pflanzen, also vorab die Blätter, besitzen die Fähigkeit, unter Mitwirkung des Lichtes gewisse Sauerstoffverbindungen (welche den Pflanzen als Nährstoffe dienen — vorzüglich *Kohlensäure*) so zu zerlegen, dass freier *Sauerstoff* abgeschieden und in die umgebende Luft verbreitet wird.

Durch diesen „reducirenden" Vorgang, welcher der Assimilationsprocess der Pflanzen genannt wird (fälschlich spricht man auch hierbei zuweilen von „Athmung"), erhält somit die Atmosphäre an *Sauerstoff* zurückerstattet, was sie zum Zweck mannigfacher Oxydationsprocesse hergeben musste.

Activer Sauerstoff: Ozon.

111. Wie wir gesehen haben, pflegt sich der Sauerstoff mit anderen Stoffen sehr energisch bei deren Entzündungstemperatur, meist nur sehr langsam dagegen bei gewöhnlicher Temperatur zu vereinigen. Unter besonderen (weiter unten zu erörternden) Bedingungen kann jedoch der Sauerstoff in einem Zustand erhalten werden, welcher denselben befähigt, schon bei den niedersten Wärmegraden mit grösster Leichtigkeit Verbindungen einzugehen. Man nennt derartig in seinen Verwandtschaftsäusserungen erheblich gesteigerten Sauerstoff „activen Sauerstoff" oder *Ozon*.

112. Eigenschaften desselben. Das Ozon besteht aus nichts weiter als Sauerstoff, aber es ist Sauerstoff von wesentlich veränderten Eigenschaften. Es ist ebenfalls ein farbloses Gas, besitzt jedoch einen eigenthümlich starken

(etwas an *Chlor* erinnernden) Geruch und verdankt dieser Eigenschaft seinen Namen. Gegen brennende Körper verhält sich Ozon nicht anders wie gewöhnlicher Sauerstoff, wird übrigens schon beim Erhitzen auf 200—300° C. in solchen umgewandelt.

113. Verwandtschaftsäusserungen; Erkennungsmerkmale. Schon bei niederer Temperatur bewirkt das Ozon eine Reihe von Oxydationserscheinungen, welche gewöhnlicher Sauerstoff nicht zu leisten vermag. Die meisten Metalle werden durch Ozon rasch oxydirt und zwar in der Regel zu den höchsten Oxydationsstufen.

So wird *Blei* in *Bleihyperoxyd*, *Silber* in *Silberhyperoxyd* verwandelt, während gewöhnlicher Sauerstoff auf Blei erst in der Schmelzhitze, auf Silber überhaupt nicht einwirkt. Ebenso werden viele Nichtmetalle als *Phosphor*, *Schwefel*, *Arsen* u. s. w. schon bei gewöhnlicher Temperatur durch Ozon in sauerstoffreiche Verbindungen übergeführt.

Viele Verbindungen, auf welche gewöhnlicher Sauerstoff ohne Wirkung ist, werden durch Ozon mit Leichtigkeit zersetzt, besonders bei Gegenwart von Wasser. So wird z. B. aus *Jodkalium* unter diesen Umständen *Jod* frei gemacht:

$$\underset{\textit{Jodkalium}}{2KJ} + \underset{\textit{Wasser}}{H_2O} + \underset{\textit{Ozon}}{O} = \underset{\textit{Kaliumhydroxyd}}{2KOH} + \underset{\textit{Jod}}{J_2}$$

Ein mit Jodkaliumlösung befeuchtetes Papier wird aus diesem Grund in ozonhaltiger Luft durch freiwerdendes Jod braun gefärbt. Jodkaliumhaltiger Stärkekleister färbt sich durch Ozon tief blau (was auf der Eigenschaft der *Stärke* beruht, mit freiem *Jod* — nicht aber mit Jodkalium — eine intensiv blaue Farbe zu bilden). Man benützt dieses Verhalten zum Nachweis kleiner Ozonmengen.

Es werden ferner die meisten organischen Stoffe, selbst Kork und Kautschuk durch Ozon stark angegriffen; seine oxydirende Wirkung auf gefärbte Substanzen wie Lackmus und Indigo ist von einer sofortigen Zerstörung des Farbstoffes (Bleichung) begleitet. — Eingeathmet, belästigt das Ozon die Athmungswerkzeuge erheblich, und grössere Mengen wirken als tödtliches Gift.

Oxydationsprodukte von dem Wasser aufgenommen; ein Theil von dem Sauerstoff der Luft aber verwandelt sich (im Verlauf einiger Stunden) in Ozon, welches an dem oben erwähnten Verhalten leicht erkannt werden kann. — Auch bei anhaltendem Schütteln von *Terpentinöl* (und mehreren anderen Substanzen) mit Luft bildet sich Ozon; dies der Grund, wesshalb die Korke Terpentinöl enthaltender Flaschen allmählig gebleicht werden.

3) Aus gewissen sauerstoffreichen Verbindungen kann Sauerstoff schon bei gewöhnlicher Temperatur abgeschieden werden: das in diesen Fällen auftretende Gas ist fast immer ozonhaltig.

So bildet sich z. B. sehr ozonreicher Sauerstoff bei der Einwirkung kalter *Schwefelsäure* auf *Baryumhyperoxyd*:

$$\overset{II}{Ba}O_2 + SO_4H_2 = SO_4\overset{II}{Ba} + H_2O + O.$$

Der Vorgang ist ganz analog der Zersetzung des *Braunsteins* durch *Schwefelsäure* (§ 105[2]); nur dass diese erst in der Hitze erfolgt — mithin unter Verhältnissen, wo Ozon nicht bestehen, also auch nicht gebildet werden kann.

115. Vorkommen und Bedeutung. Im Gefolge langsamer Oxydationen, sowie vermöge der elektrischen Vorgänge, deren ständiger Schauplatz die Atmosphäre ist, wird stets eine gewisse Menge Ozon in der Luft erzeugt. Die ausserordentliche Verbindungsfähigkeit dieses Stoffes verbietet jedoch eine irgend grössere Ansammlung, so dass der Ozongehalt der Luft in der Regel höchst geringfügig ist. Nur ausnahmsweise, z. B. unmittelbar nach einem Gewitter, erweist sich die Luft etwas reicher daran.

Nach dem Grade der Blaufärbung, welche ein mit Jodkalium-Kleister getränktes Papier beim Liegen an der Luft annimmt, lässt sich ihr Ozongehalt annähernd beurtheilen („Ozonometer"), wobei allerdings zu berücksichtigen ist, dass auch noch einige andere Stoffe (*Chlor, salpetrige Säure* u. s. w.) die erwähnte Erscheinung verursachen.

Das stete Vorkommen von Ozon in der Luft hat in sofern eine zweifellos wichtige Bedeutung, als dadurch alle oxydirbaren Stoffe weit rascher oxydirt und somit auch vielfach schädliche Substanzen schneller zerstört und beseitigt werden, als es durch gewöhnlichen Sauerstoff allein der Fall sein könnte. Der oxydirende Einfluss des Sauerstoffs wird also durch die Gegenwart von Ozon wesentlich unterstützt, und dürfte hierin z. B. die energische und wohlthätige Luftreinigung in Folge der Gewitter ihre Erklärung finden.

116. Ansichten über Ozon. Allotropie. Der Sauerstoff zeigt uns, dass ein und dasselbe Element je nach Umständen mit erheblich abgeänderten Eigenschaften auftreten kann. Derartig verschiedene Zustände werden allotrope Modificationen genannt, und findet man solche auch noch bei mehreren anderen Grundstoffen.

Man weiss sich dieses eigenthümliche Verhalten nur durch die Annahme zu erklären, dass die Atome ein und desselben Elementes sich in verschiedener Weise gruppiren können, und dass eben durch solch verschiedenartige Gruppirung der Wechsel in den Eigenschaften des nämlichen Stoffes bedingt sei.

Für den gewöhnlichen Sauerstoff hat man Grund anzunehmen, dass sein Molecül (§ 21) aus je 2 Atomen Sauerstoff (O_2) bestehe, welche ziemlich fest

zusammengehalten werden, so dass ihre Trennung (welche der Vereinig einem anderen Element allemal vorausgehen muss) gewissen Schwiei begegnet. Von dem Molecül des *Ozons* dagegen nimmt man an, dass es Sauerstoff (O_3) enthalte und zwar (wenigstens eines derselben) in ver mässig lockerer Bindung, so dass die Spaltung dieses Molecüls und dei die Vereinigung der Sauerstoffatome mit denen anderer Elemente seh erfolgen kann. — Eine ähnliche Erklärungsweise nimmt man auch für die Elemente, welche die Erscheinung der Allotropie zeigen, zu Hülfe.

---

117. Geschichtliches. Sauerstoffgas im reinen Zustand wurd von Priestley in England (1774) und fast gleichzeitig von dem schw Chemiker Scheele dargestellt (vergl. § 105[1]). Das Wesen der Verb wurde ungefähr um die nämliche Zeit durch den Franzosen La richtig erkannt. Die Kenntniss des Ozons verdanken wir Schönbeii

---

2. Wasserstoff

(Hydrogenium).

H = 1.

118. Eigenschaften. Ebenfalls ein farb-, geruch- und geschm Gas*). In Wasser ist dasselbe nur sehr wenig löslich (100 Volume absorbiren etwa 2 Volume des Gases). Wasserstoff ist die leichte Luftarten und somit der leichteste aller bekannten Stoffe. Die spe Gewichte der Gase werden daher in der Regel auf Wasserstoff als bezogen, d. h. man setzt, behufs des Vergleichs, das specifische Gew Gasdichte, § 82) des Wasserstoffs = 1.

Nimmt man, wie es noch mitunter geschieht, das specifische Gev atmosphärischen Luft = 1 an, so ergibt sich für den Wasserstoff das s

t, so wird bei diesem Versuch der Cylinder sich heben; andernfalls ist durch die Brennbarkeit nachzuweisen). — c) Mit Wasserstoffgas gefüllte isen steigen in der Luft rasch benso ein dünner Ballon von Kautder Collodium: das aufstrebende nag eine Hülle zu tragen, sobald Hülle weniger wiegen, als ein Volum der umgebenden Luft. (Für suche bedient man sich am besten sbehälters und lässt das Gas in langsamem Strom austreten; zur von Seifenblasen verbindet man itungsschlauch mit einer gewöhnonpfeife.)

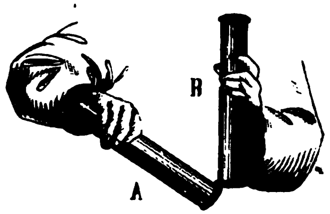


Fig. 6.

Erkennungsmerkmale. In Berührung mit einem brennenden ntzündet sich der Wasserstoff sehr leicht und verbrennt mit euchtender, bei hellerem Tageslicht kaum sichtbarer Flamme. Im offgas selbst erlöschen brennende Körper, n die Bedingung des Verbrennens: Sauergelt. Aus diesem Grunde lässt sich auch erstoff nur da entzünden, wo Luft, d. h. Zutritt hat, also an der Mündung der en Gefässe.

sst sich dies in der Weise zeigen, dass man mit Wasserstoff gefüllten, umgestürzten Cy-. 7) ein brennendes Licht einführt: das Gas nur an der Mündung entzünden, während die etauchte Kerze erlischt.

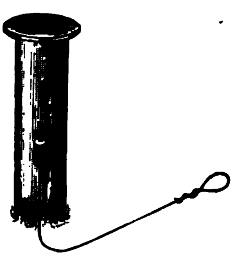


Fig. 7.

dagegen der Wasserstoff von Anfang mit Luft gemischt, so ch die Entzündung rasch durch die ganze Masse fort und zwar tiger Explosion, ein Umstand, welcher bei allen Versuchen mit ise und namentlich auch bei dessen Darstellung (s. w. u.) die grösste erheischt.

Mit Luft vermischt kann Wasserstoffgas ohne Nachtheil eingeathmet Reiner Wasserstoff aber vermag den Athmungsprocess ebensowenig alten wie die Verbrennung einer Kerze; in beiden Fällen ist eben wart von Sauerstoff unerlässliche Bedingung. In reinem Wasserehen daher Thiere sehr bald, Pflanzen allmählig — aus Sauerstoff- zu Grunde.

Verwandtschaftsäusserungen (Chemischer Charakter). Im zu den lebhaften und mannigfachen Verwandtschaftsäusserungen stoffs ist das Bestreben des *Wasserstoffs* zur Vereinigung mit lementen verhältnissmässig gering. Er verbindet sich mit Metallen nicht, und auch seine Verbindungen mit den Nichtmetallen können n durch directe Vereinigung der Elemente erhalten werden. Sehr die Verwandtschaft des Wasserstoffs, wie wir sahen zu *Sauerstoff*, n zu *Chlor* und einigen ähnlichen Elementen. — Auf der grossen schaft des Wasserstoffs zum Sauerstoff beruht seine „Brennbarkeit", Fähigkeit, auf einen bestimmten Wärmegrad (die Entzündungs-

temperatur) erhitzt, sich unter Wärme- und Lichtentwicklung mit Sauer zu vereinigen. Bei gewöhnlicher Temperatur erfolgt die Vereinigung nic und kann daher ein Gemenge von Wasserstoff mit Sauerstoff oder Luft liebig lange unverändert aufbewahrt werden.

122. Knallgas. Wird ein Gemenge von Wasserstoff und Sauerstoff die Entzündungstemperatur des Wasserstoffs gebracht, so erfolgt, da Theilchen beider Gase sich in innigster Mischung befinden, die Vereinig momentan und unter heftiger Explosion, daher ein solches Gem Knallgas genannt wird. Weniger heftig, aber immer noch mit gefährli Wirkung detonirt ein Gemenge von Wasserstoffgas und atmosphärischer l

Die Erscheinung des Knalls beruht auf der plötzlichen Ausdehnung unmittelbar nachfolgenden Verdichtung des bei der Verbrennung entstand sehr stark erhitzten Wasserdampfes, wodurch eine heftige Erschütterung umgebenden Luft hervorgebracht wird. Bei Ausschluss der äusseren Luf starken, verschlossenen Gefässen) geht die Verbrennung ohne merkliches Ger vor sich.

Versuche: Um die Explosion des Knallgases ohne Gefahr zu zeigen, man das in einem kleinen Gasbehälter oder in einer mit Hahn versehenen T blase enthaltene Gemenge (am besten 2 Raumtheile Wasserstoff auf 1 V Sauerstoff) in nicht zu grossen Portionen durch Seifenwasser treten, welche in einer starken Porzellanschale befindet und entzünde (nachdem der Haup rath zuvor in Sicherheit gebracht ist!) den Seifenschaum mittelst eines an la Stabe befindlichen Wachsstocks. Die Explosion erfolgt mit heftigem Knal ungeachtet des geringen Widerstandes, welchen die Seifenblasen leisten, zuweilen die Schale durch den Rückstoss zertrümmert (was übrigens durch weiche Unterlage stets zu vermeiden ist). — Auch kann man das Knallg kleinen Medicingläsern entzünden, welche der Sicherheit wegen mit einem fest umwickelt werden; oder endlich durch den elektrischen Funken, mi der sogenannten elektrischen Pistole.

123. Verbrennungsprodukt des Wasserstoffs. Bei der Verbren des Wasserstoffs entsteht *Wasserstoffoxyd* oder *Wasser*.

Versuch. Lässt man reines Wasserstoffgas aus einem Gasbehälter [redacted]

behälter durch eine mit feiner Spitze versehenen Röhre in die Wasserstofflamme einbläst. Eine derartige Anordnung heisst **Knallgasgebläse**; man hat dasselbe noch auf verschiedene Weise abgeändert und verbessert, doch kann hier auf diese Einzelnheiten nicht eingegangen werden. — Durch den Eintritt des Sauerstoffs in die Flamme wird diese **kleiner** (weil das Gas auf kleinerem Raum den zur Verbrennung nöthigen Sauerstoff vorfindet); die Hitzeentwicklung jedoch ist so gross, wie sie in keiner anderen Weise durch Verbrennungsvorgänge oder chemische Processe überhaupt erzeugt werden kann. Das äusserst strengflüssige Platinmetall, welches der stärksten Ofenhitze widersteht, schmilzt in der Flamme des Knallgasgebläses wie Wachs, die gewöhnlichen Metalle gerathen meist geradezu ins Kochen. Die wenigen Substanzen, welche in einer derartigen Hitze nicht verändert werden: einige Metalloxyde, wie Magnesiumoxyd und namentlich Calciumoxyd („gebrannter Kalk"), strahlen dabei ein blendendes Licht aus, von dem man für Beleuchtungszwecke zuweilen Anwendung macht (**Drummond'sches Kalklicht**).

125. Verbrennungswärme. Die hohe Temperatur der Wasserstoff- resp. Knallgasflamme ist eine Aeusserung der sehr bedeutenden Verbrennungswärme des Wasserstoffs. Wenn Substanzen mit einander in chemische Wirkung treten, so gehen dabei ganz bestimmte Wärmeveränderungen vor sich. So gilt dies auch für die Vereinigung der Stoffe mit Sauerstoff. Die Wärmemenge, welche 1 Gramm irgend einer Substanz bei der Verbindung mit Sauerstoff liefert, heisst ihre **Verbrennungswärme**. Man misst sie in **Wärmeeinheiten**. (Eine **Wärmeeinheit** ist diejenige Wärmemenge, welche hinreicht, 1 Gramm Wasser von 0° auf 1° C. zu bringen).

Die Verbrennungswärme des Wasserstoffs beträgt 34500; d. h. m. a. W.: 1 Gramm Wasserstoff liefert bei seiner Verbrennung 34500 Wärmeeinheiten (oder soviel Wärme, als hinreichen würde, um 34500 Gramm Wasser in seiner Temperatur um 1° C. zu erhöhen). Sie ist grösser, als bei irgend einem anderen Element und beispielsweise 4½ mal grösser als die Verbrennungswärme des Kohlenstoffs.

126. Die Verbrennungswärme eines Körpers ist, wie gesagt, eine unveränderliche Grösse, Die **Temperaturerhöhung** dagegen, welche durch jene bedingt wird, kann je nach Umständen sehr wechseln. Erfolgt die Oxydation **langsam**, so theilt sich die Verbrennungswärme, in dem Masse, wie sie erzeugt wird, auch den umgebenden Gegenständen mit, und der verbrennende Körper bleibt daher verhältnissmässig kühl. Bei **rascher** Oxydation dagegen wird die Wärme schneller erzeugt, als sie sich in der Umgebung weiter verbreiten kann, sie häuft sich am Ort ihrer Entstehung an und bewirkt **Erhitzung** der verbrennenden Substanzen und der Verbrennungsprodukte. (Beispiel: Torf, welcher unter dem Einfluss der Luft allmählig verwest*), erzeugt genau dieselbe **Wärmemenge** — nicht aber freilich denselben **Hitzegrad** — wie ein gleiches Gewicht des nämlichen Torfs bei rascher Verbrennung im Ofen.) — Sind bei einer Verbrennung Stoffe zugegen, ohne sich selbst daran zu betheiligen, so müssen diese miterhitzt werden und die Temperatur kann nicht so hoch steigen als bei reinen Verbrennungsmaterialien. In reinem Sauerstoffgas liefert die Verbrennung deshalb weit mehr Hitze als in Luft, weil im letzteren Fall der in der Luft reichlich vorhandene *Stickstoff*, welcher an der Verbrennung nicht Theil nimmt, miterhitzt werden muss.

127. Vereinigung bei Gegenwart poröser Substanzen. Wirkung des Platinschwamms. Bringt man aus einer feinen Oeffnung ausströmendes Wasserstoffgas mit **Platinschwamm** in Berührung, so kommt derselbe ins Glühen und entzündet das nachströmende Gas (Döbereiner's Zündmaschine).

---

*) Vergl. § 109²).

Der Platinschwamm, d. i. Platinmetall im Zustand schwammig po theilung, besitzt wie schon früher (§ 46, Anmerk. 2) angedeutet, ei zeichnete Flächenanziehung für Gasarten, insbesondere für Sauerstoff. ausgesetzt, saugt Platinschwamm sein mehr als hundertfaches Volum S gas auf, dass sich demnach im Zustand erheblicher Verdichtung in sei befindet. In verdichtetem Zustand sind aber die Gase vorzugsweise chemische Verbindungen einzugehen. Kommt demnach mit Sauerstoff Platinschwamm mit Wasserstoffgas zusammen, so treffen sich beide Ga Poren des Schwammes; der verdichtete Zustand begünstigt ihre innige B es erfolgt chemische Vereinigung der Gase und zwar mit solcher Lebl dass das Platin ins Glühen geräth und nun seinerseits die Entzündung strömenden Wasserstoffs bewirken kann. — Aus demselben Grunde w gas zur Explosion gebracht, sobald es mit Platinschwamm in Berührun

Aehnlich dem Platinschwamm, nur weniger energisch, wirken n andere poröse oder pulverförmige Substanzen; in Berührung mit Kna anlassen sie eine allmählige Vereinigung der Elemente. — Selbst Platin (in Form von Blech u. s. w.) bewirkt diese Erscheinung, aber nur langsam und ohne Entzündung, weil die verdichtende Oberfläche b nicht so gross, wie sie der Platinschwamm darbietet.

128. Allgemeineres über Wasserstoffverbindungen und kommen des Wasserstoffs in der Natur. Entsprechend der mi haften Verwandtschaftsäusserungen des Wasserstoffs weisen auch di stoffverbindungen nicht eine so grosse Mannigfaltigkeit auf, wie Sauerstoffs. Dass unser Element einen Bestandtheil des *Wasser* auch aller wasserhaltigen Dinge), sowie der Säuren und Basen haben wir bereits gesehen; anderweitige Wasserstoffverbindungen k der anorganischen Natur kaum vor. Dagegen nimmt der Wassers sehr wesentlichen Antheil an der Zusammensetzung des Pflan Thierkörpers. Abgesehen von der sehr bedeutenden Wassermeng der Organismus stets einschliesst (s. w. u.) finden wir auch in der substanz" desselben eine grosse Reihe wasserstoffhaltiger Verbindun gesammte verbrennliche Antheil oder die „organische Subst [redacted]

hligen aber stetigen Ausgleichs der Elektricitäten) den umgekehrten die Zerlegung des Wassers in seine Bestandtheile.

rerden auf diese Erscheinung, die uns als eine Quelle des Sauerstoffs reits bekannt ist, in dem Kapitel „Wasser" nochmals zurückkommen; ır erwähnt, dass die elektrische Zerlegung (Elektrolyse) des Wassers spieligkeit halber eine praktische Methode für die Gewinnung irgend Mengen von Wasserstoffgas nicht abgibt.

ırch den Einfluss der Wärme — bei den höchsten für uns erreichzegraden — kann das Wasser zwar ebenfalls in seine Bestandtheile 'den, der Vorgang erfolgt aber nur äusserst langsam und unvollständig ich für die Gewinnung von Wasserstoffgas gleichfalls nicht praktisch ı.

e Zersetzung des Wassers erfolgt sehr leicht unter der Einwirkung Metalle, deren Verwandtschaft zum Sauerstoff grösser ist, als die rstoffs. Zu den Metallen, welche r schon bei gewöhnlicher Temerlegen, gehören z. B. *Kalium* *m*.

:h: Bringt man ein erbsengrosses es Natrium (in Drahtgewebe gedas sehr leichte Metall am Aufhindern) unter die Mündung einer r gefüllten und unter Wasses n Cylinders (Fig. 8), so beobn eine stürmische Entwicklung sen, welche aus Wasserstoff besich im oberen Theile des Cyımmeln*). Das Natrium löst sich sser vollständig auf und ertheilt genschaft, rothes Lackmuspapier es ist das Freiwerden des Wassereitet von der Entstehung einer *'riumhydroxyd*).

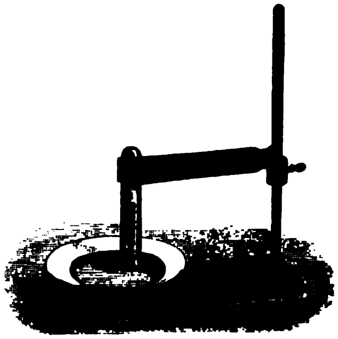


Fig. 8.

'organg lässt sich durch folgende Gleichung ausdrücken:

$$\underset{\textit{Wasser}}{H_2O} + \underset{\textit{Natrium}}{Na} = \underset{\textit{Natriumhydroxyd}}{NaOH} + \underset{\textit{Wasserstoff}}{H};$$

rvorgeht, dass das in Wirkung tretende Wasser unter diesen Benur die Hälfte seines Wasserstoffgehalts ausgibt.

nige andere Metalle, z. B. *Eisen*, sind zwar nicht im Stande, die des Wassers bei gewöhnlicher Temperatur herbeizuführen, aber ı diese Wirkung in der Glühhitze, also z. B. wenn dampfförmiges t glühendem Eisen in Berührung kommt. Lässt man die Dämpfe Wassers durch eine mit Eisendraht locker gefüllte, zum Glühen öhre treten, so oxydirt sich das Eisen auf Kosten des in dem ıthaltenen Sauerstoffs zu einem indifferenten Oxyde (*Eisenoxydul-*$)_4$), und der gesammte Wasserstoffgehalt des in Wirkung tretenden 'ird in Freiheit gesetzt:

$$4H_2O + Fe_3 = Fe_3O_4 + 4H_2.$$

---

r Versuch erfordert einige Vorsicht, weil dabei mitunter Explosion ie es scheint hauptsächlich bei Anwendung von unreinem oder zu ewahrtem Natrium.

Das Gas kann in bekannter Weise in mit Wasser gefüllten Gefässen aufgefangen werden, indessen ist auch diese Methode nicht handlich und ergiebig genug, um häufige Anwendung zu finden.

2) Die gebräuchlichsten und bequemsten Darstellungsmethoden beruhen auf der Zerlegbarkeit von Säuren durch gewisse Metalle. In der Regel lässt man das Metall *Zink* auf *Schwefelsäure* einwirken, wobei die Zersetzung nach folgender Gleichung vor sich geht:

$$SO_4H_2 + \overset{II}{Zn} = SO_4\overset{II}{Zn} + H_2 .$$

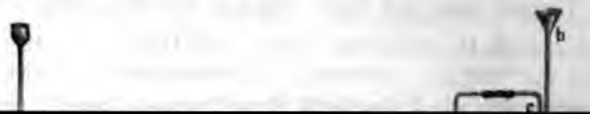
An Stelle des freiwerdenden Wasserstoffs tritt das Zink in die Verbindung ein, und es entsteht (wie wir bereits aus § 100[3] wissen) eine „Schwefelsäure", welche ein Metall in Vertretung des Wasserstoffs enthält, d. h. ein schwefelsaures Salz: im gegenwärtigen Falle *schwefelsaures Zink*.

Statt Schwefelsäure kann auch „Salzsäure" benutzt werden, d. i. *Chlorwasserstoff* HCl (eine der wenigen sauerstofffreien Verbindungen, welche die Eigenschaften von Säuren besitzen). Man kann andererseits das Metall Zink durch *Eisen* ersetzen, wo dann der Vorgang nach folgender Gleichung verläuft:

$$2\,HCl + Fe = FeCl_2 + H_2 .$$

Hier wird also unter Freiwerden von Wasserstoff ein „Chlormetall" (*Eisenchlorür* $FeCl_2$) an Stelle von Chlorwasserstoff gebildet.

Um den Versuch auf die eine oder die andere Art anzustellen, bedient man sich einfacher Gasentwicklungsapparate, wie sie Fig. 9 und 10 abgebildet sind. In die zweihalsige Flasche (Fig. 9) bringt man zerschnittenes oder besser gekörntes Zink (Eisen benutzt man in Form von Feilspänen oder kleinen Drahtstiften), füllt die Flasche zu etwa ¼ mit Wasser und giesst durch die fast auf den Boden reichende Trichterröhre behutsam Salzsäure oder Schwefelsäure*) ein. Da die Mündung der Trichterröhre durch die in der Flasche enthaltene Flüssigkeit abgesperrt bleibt, so kann durch diese kein Gas austreten; der alsbald sich entwickelnde Wasserstoff wird durch das S förmig gebogene Gasentbindungsrohr abgeleitet und in bekannter Weise in mit Wasser gefüllten Gefässen aufgefangen.



gas beim Anzünden explodiren und die Flasche zertrümmern würde, so dürfen die ersten Parthieen des Gases nicht zu Verbrennungsversuchen verwandt werden; man lässt den Wasserstoff so lange entweichen bis man sicher sein kann, alle atmosphärische Luft dadurch aus dem Apparate vertrieben zu haben*).

130. Waschen und Trocknen der Gase. Gase, welche aus einer Flüssigkeit sich entwickeln, pflegen Theilchen der letzteren mechanisch mit fort zu reissen und erscheinen daher in der Regel nicht völlig durchsichtig, sondern mehr oder weniger nebelig getrübt. Wo es darauf ankommt, diese Verunreinigung zu vermeiden, geschieht das sehr einfach dadurch, dass man das dem Entwicklungsgefäss entströmende Gas vor der Verwendung noch eine sogenannte Waschflasche (*d* in Fig. 10) passiren lässt. Indem daselbst das Gas gezwungen wird, eine Schicht Wasser (oder unter Umständen einer anderen Flüssigkeit) in Gestalt einzelner Blasen zu durchbrechen, werden die erwähnten Beimengungen vollständig zurückgehalten.

Ein Gas, welches mit Wasser oder einer wässrigen Flüssigkeit in Berührung war, ist aber stets noch beladen mit (unsichtbar durchsichtigem) Wasserdampf, dessen Menge von der jeweiligen Temperatur abhängt. Handelt es sich darum, mit vollkommen trocknen Gasen zu operiren, so leitet man dieselben durch Röhren oder sonst zweckentsprechende Gefässe, welche mit hygroskopischen Substanzen locker gefüllt sind. (Hygroskopisch nennt man diejenigen Stoffe, welche das Wasser, sei es in flüssiger oder luftförmiger Gestalt, mit grosser Begierde aufnehmen und festhalten.) Zum Trocknen der Gase in angegebener Weise dient in der Regel das *Chlorcalcium*; dasselbe wird in mässig groben Stückchen in gerade oder Uförmig gebogene Röhren gefüllt, welche das Gas vor seiner Verwendung zu passiren hat (s. Fig. 11 und 12). *Schwefelsäure*, welche

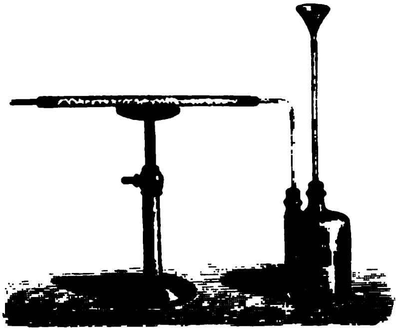


Fig. 11.

Fig. 12.

ebenfalls mit grosser Begierde Wasser anzieht, kommt entweder mittelst der Waschflasche in Anwendung, oder man tränkt damit Bimsteinstückchen, Glasperlen oder dergleichen. — Für besondere Fälle kommen auch wohl *Aetzkali* (*Kaliumhydroxyd*) und anderweitige hygroskopische Substanzen in Gebrauch.

131. Praktische Benutzung des Wasserstoffgases. Wegen seines geringen specifischen Gewichts dient das Wasserstoffgas zum Füllen von Luftballons, wiewohl man neuerdings dem zwar weniger leichten aber weit

*) Um völlig sicher zu gehen, empfiehlt es sich, von Zeit zu Zeit kleine Proben des Gases in einem Probirröhrchen aufzufangen und anzuzünden: erfolgt nach der zuerst immer eintretenden schwachen Verpuffung die weitere Verbrennung langsam und geräuschlos, so war das Gas genügend rein; pflanzt sich dagegen die Verbrennung unter pfeifendem Geräusch rasch in das Innere der Röhre fort, so war das Gas noch in gefährlicher Weise mit Luft untermengt.

wohlfeileren Leuchtgas für diesen Zweck oft den Vorzug gibt. — Die Bedingungen, welche das Aufsteigen eines Ballons ermöglichen, sind bereits oben (§ 118) erörtert worden.

Die hohe Temperatur der Wasserstoff- beziehungsweise Knallgasflamme macht solche für mehrfache Verwendungen geeignet. Man benutzt sie mit Vortheil zum Verlöthen (oder richtiger Verschmelzen) von Metallstücken in Fällen, wo ein Löthmetall nicht angewandt werden darf; so z. B. zum Zusammenfügen der Bleiplatten für Schwefelsäurefabriken. Die Verwendung des Knallgases zur Erzeugung des Drummond'schen Kalklichtes ward schon § 124 besprochen. — In chemischen Laboratorien und Fabriken wird Wasserstoffgas sehr viel gebraucht, beispielsweise zur Gewinnung gewisser Metalle aus ihren Oxyden (zur „Reduction" der Metalle, s. w. u.)

132. Die allgemeinere Bedeutung des Wasserstoffes für die Vorgänge in der Natur kann erst auf Grund einiger Vertrautheit mit den Wasserstoffverbindungen völlig gewürdigt werden; sie beruht auf der sehr allgemeinen Verbreitung der letzteren. Tritt der Wasserstoff auch bei weitem nicht so massenhaft auf, wie beispielsweise der Sauerstoff, so gehört er doch immerhin zu den am häufigsten vorkommenden und für die Existenz lebender Wesen bedeutsamsten Elementen. Wir verweisen in dieser Beziehung auf das (§ 128) über das Vorkommen des Wasserstoffs gesagte. — Noch sei erwähnt, dass unsere gebräuchlichen Beleuchtungs- und Heizmaterialien fast ohne Ausnahme Wasserstoff enthalten, der ihnen auch die Eigenschaft ertheilt, mit Flamme zu brennen. (Die Bedingungen, welche die Entstehung einer Flamme überhaupt und ihr stärkeres oder schwächeres Leuchten herbeiführen, können erst weiter unten erörtert werden.)

Das Element Wasserstoff, im freien Zustand spielt bei den Vorgängen auf der Erde eine untergeordnete Rolle. Bei einigen Erscheinungen der Gährung und Fäulniss tritt freier Wasserstoff auf, aber immer in so geringem Mass, dass er sich nirgendwo erheblich ansammelt.

Geschichtliches. Der Wasserstoff war unter dem Namen „brennbare Luft" schon den Chemikern des 16. Jahrhunderts (Paracelsus u. a.) bekannt; seine Beziehung zum Wasser ist aber erst vor etwa 100 Jahren erkannt worden.

2) Nicht blos bei der Oxydation des reinen Wasserstoffs, sondern auch ahlreicher **Wasserstoffverbindungen** wird Wasser gebildet. So liefern die annigfachen **organischen** Verbindungen (§ 128), bei rascher Verbrennung owohl als bei der Verwesung, allemal Wasser als Oxydationsprodukt des vorandenen Wasserstoffs, natürlich begleitet von den Oxydationsprodukten der ibrigen Bestandtheile (des Kohlenstoffs u. s. w.); in entsprechender Weise ird bei dem Athmungsprocess (§ 109[a]) stets Wasser erzeugt.

Versuche: Eine beiderseits offene Glasröhre, mit der Mündung über ine gewöhnliche Kerzenflamme gehalten, beschlägt mit Wassertropfen. Aehniches lässt sich bei allen unseren gewöhnlichen Brennmaterialien nachweisen. luch der beim Anhauchen kalter Gegenstände sich bildende Thauschlag rührt von Wasser her, welches (wenigstens theilweise) dem Athungsprocess seine Entstehung verdankt.

3) Die Oxydation des Wasserstoffs erfolgt nicht allein durch freien auerstoff, sie kann auch bewirkt werden durch Substanzen, welche Sauertoff in (nicht allzu fester) Verbindung enthalten und geneigt sind, dieses Element auf leichter oxydirbare Stoffe zu übertragen (durch „oxydirende Substanzen", „Oxydationsmittel"). Sehr viele Metalloxyde z. B. geben, n Wasserstoffgas erhitzt, ihren Sauerstoff vollständig ab: sie werden zu Metallen „reducirt", während der austretende Sauerstoff den Wasserstoff u Wasser oxydirt.

Versuch: Eine nicht zu enge Glasröhre (*d* in Fig. 13) welche in ihrem nittleren Theil einige Gramm *Kupferoxyd* enthält, wird mit einem Apparat erbunden, welcher reines, trockenes Wasserstoffgas liefert. (Dasselbe wird n bekannter Weise aus Zink und Schwefelsäure entwickelt, in *b* durch Wasser

Fig. 13.

der besser durch concentrirte Schwefelsäure gewaschen, in der Chlorcalciumöhre *c* von jeder Spur Feuchtigkeit befreit — vergl. § 130). Andererseits igt man an die das Kupferoxyd enthaltende Röhre ein leeres trockenes läschchen *e*, dessen doppelt durchbohrter Stopfen noch mit einem beiderits offenen Röhrchen *f* versehen ist. Sobald durch einige Zeit andauernde asentwicklung alle Luft aus dem Apparat sicher verdrängt ist (§ 129[a]),

wird das entweichende Gas bei *f* angezündet. Die Grösse der Flamı währt einen ungefähren Massstab für die Lebhaftigkeit des austretende stroms. Sobald man nunmehr die Stelle, wo das Kupferoxyd befi mittelst der Lampe erhitzt, verkleinert sich die Wasserstoffflamme zus und erlöscht bald vollständig, vorausgesetzt, dass die Gasentwicklung allzu lebhaft war. Das ***Kupferoxyd*** (Cu O) erfährt dabei eine augen Veränderung: es nimmt die rothe Farbe des metallischen ***Kupfers*** an. (zeitig sammeln sich in der (nöthigenfalls von aussen abzukühlenden) Fl Tropfen einer farblosen Flüssigkeit, welche sich in allen ihren Eigensc als reines ***Wasser*** zu erkennen gibt. Der Vorgang lässt sich durch fo Gleichung ausdrücken:

$$\overset{II}{Cu}\,\overset{II}{O} + H_2 = H_2\overset{II}{O} + \overset{II}{Cu}.$$

Die sauerstoffentziehende („reducirende") Wirkung des Wasserstoffs wi Darstellung reiner Metalle und zu sonstigen chemischen Zwecken v benutzt.

4) Endlich gibt es noch eine grosse Reihe chemischer Process denen unter Wechselwirkung wasserstoff- und sauerstoffhaltiger \ dungen ***Wasser*** gebildet wird. Hier sei beispielsweise nur verwiesen ; früher erwähnte Entstehung von Wasser bei der Einwirkung der Säuı Basen oder basische Oxyde (§ 100[2]).

Versuch: Rührt man concentrirte *Schwefelsäure* mit einer hinlän Menge ***Bleioxyd*** zusammen, so treten beim gelinden Erwärmen des Ge Dämpfe von reinem Wasser auf; wogegen Bleioxyd und Schwefelsäure, je sich erhitzt, gar keine, beziehungsweise stark saure Dämpfe ausgeben.

$$\underset{\text{Schwefelsäure}}{SO_4H_2} + \underset{\text{Bleioxyd}}{\overset{II}{Pb}\,\overset{II}{O}} = \underset{\text{Schwefels. Blei}}{SO_4\overset{II}{Pb}} + \underset{\text{Wasser}}{H_2\overset{II}{O}}.$$

[redacted]

ur Anstellung dieses schon im vorhergehenden mehrfach berührten Verachs bedient man sich eines Apparats, welcher gestattet, die gasförmig sich ntwickelnden Bestandtheile des Wassers ohne Verlust aufzusammeln und ihrer Menge nach zu estimmen. Fig. 14 zeigt ein trichterförmiges Glasgefäss, dessen Boden durch einen Gummitopfen gebildet wird. Durch diesen gehen Platindrähte hindurch, welche mit den Poldrähten (Elektroden) einer Batterie von etwa —4 Bunsen'schen Elementen verbunden werden. n den Trichter bringt man soviel Wasser, dass ie Platindrähte davon bedeckt sind und stülpt über jeden derselben eine kleine, mit Wasser gefüllte Glasglocke. Die Glasglocken sind „graduirt", d. h. nach einem bestimmten Masse in gleiche Raumtheile (gewöhnlich Kubikcentimeter) eingetheilt. Da reines Wasser die Elektricität sehr schlecht leitet und daher durch den elektrischen Strom nicht merklich zersetzt wird, so fügt man etwas Schwefelsäure zu, welche die Leitungsfähigkeit des Wassers erhöht und damit seine Zersetzung wesentlich beschleunigt. Sobald die elektrische Batterie geschlossen wird, entwickeln sich an beiden Platindrähten zahlreiche Gasbläschen, die sich in den betreffenden Glocken ansammeln. Die negative Elektrode liefert allemal Wasserstoff, die positive Sauerstoff. Bei der Zersetzung des Wassers erhält man auf 1 Raumtheil *Sauerstoff* genau 2 Raumtheile *Wasserstoff*.

Fig. 14.

Aus der so gefundenen Volumzusammensetzung des Wassers lässt sich das Gewichtsverhältniss seiner Bestandtheile sehr leicht berechnen, wenn man die specifischen Gewichte der beiden Gase berücksichtigt. Da 1 Raumtheil Sauerstoff genau 16 mal schwerer wiegt, als 1 Raumtheil Wasserstoff (§ 82), so muss das Sauerstoffvolum, welches bei der Zersetzung des Wassers auftritt, 8 mal schwerer sein als das doppelt so grosse Wasserstoffvolum, welches sich unter eben diesen Umständen entwickelt. In Gewichtsmengen ausgedrückt ergeben sich also bei der Analyse des Wassers 8 Gew. Th. Sauerstoff auf 1 Gew. Th. Wasserstoff — oder procentisch berechnet:

$$\frac{8 \cdot 100}{9} = 88{,}89 \text{ p. C. Sauerstoff und } \frac{1 \cdot 100}{9} = 11{,}11 \text{ p. C. Wasserstoff.}$$

137. Synthese des Wassers. Wenn die wie vorstehend ermittelte Zusammensetzung des Wassers ein für allemal richtig ist, so müssen offenbar die nämlichen Verhältnisse zur Geltung kommen, wenn wir Wasser aus seinen Bestandtheilen künstlich herstellen. Die Synthese des Wassers kann auf verschiedene Weise bewerkstelligt werden, nämlich:

a) durch directe Vereinigung von Sauerstoff- und Wasserstoffgas. Wenn man 1 Volum Sauerstoff mit 2 Volum Wasserstoffgas mischt und das so erhaltene *Knallgas* unter geeigneten Vorsichtsmassregeln

entzündet, so findet man in der That, dass beide Gase völlig verschı indem sie sich geradauf zu Wasser vereinigen. Zur Anstellung die suchs bedient man sich des sogen. Eudiometers, einer starken gr Glasröhre (Fig. 15), welche a geschlossenen Ende mit 2 schmolzenen Platindrähten ist, deren Spitzen im Innei einen 1—2 mm weiten Absı trennt sind; ihr Zweck ist elektrischen Funken innerh Rohres überspringen zu las dadurch das Gasgemenge zünden, ohne dass man nöt die Röhre zu öffnen. Das meter wird mit Quecksilbe gefüllt und mit der Mündu Quecksilber getaucht, das einer Wanne oder einem

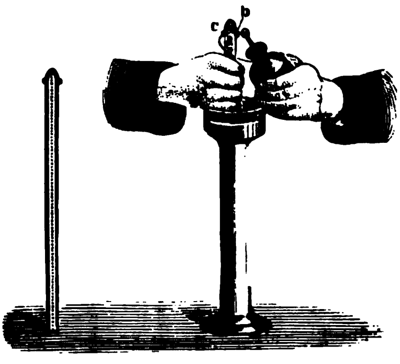


Fig. 15. Fig. 16.

befindet. Fängt man nun eine kleine Menge reines Knallgas ü Quecksilber des Eudiometers auf, und lässt den Funken einer Leidener hindurchgehen (s. Fig. 16), so bewirkt derselbe die Entzündung d gemenges. (Die Vereinigung der Gase erfolgt unter Feuererscheinı schwacher Verpuffung — hier ohne Knall, wegen der mangelnde erschütterung, s. § 122 — wodurch zuweilen Theile des Quecksilbers geschleudert werden; es lässt sich dies vermeiden, wenn man das Eu gegen eine am Boden des Quecksilbercylinders befindliche Gummipla andrückt*).) Der anfänglich gebildete Wasserdampf verdichtet sicl rührung mit der kalten Glaswandung sehr schnell zu tropfbar f Wasser. Da dieses jedoch im Verhältniss zu den angewandten Ga

... einer über 100° heissen Flüssigkeit oder entsprechend heissem Dampfe ...gibt) und dasselbe im dampfförmigen Zustande misst, so findet man, dass 1 Volum *Sauerstoff* plus 2 Volum *Wasserstoff* 2 Volum *Wasserdampf* liefern.

Wir ziehen aus diesen Versuchen die vorläufigen Folgerungen (die sich ...ter noch allgemeiner bestätigen werden), dass: 1) gasförmige Elemente ...ch sehr einfachen Volumverhältnissen sich verbinden; 2) dass ...as Gas-Volum der Verbindung unter Umständen kleiner ist, als die Summe der Volume ihrer Bestandtheile vor der Vereinigung; dass jedoch 3) das ...lum der Verbindung zu dem Volum der Bestandtheile in einer einfachen ...ziehung steht (z. B. in unserem Fall sich verhält wie 2 : 3).

b) Eine anderweite Methode, die Zusammensetzung des Wassers syn...tisch festzustellen, gründet sich auf die schon § 134² erwähnte Fähigkeit ...s *Wasserstoffs*, gewissen Metalloxyden (z. B. dem *Kupferoxyd*) den Sauer...ff zu entziehen und sich mit demselben zu *Wasser* zu vereinigen. Wenn ...an eine genau gewogene Menge Kupferoxyd verwendet und dem früher ...schriebenen Apparat die Einrichtung gibt, dass einerseits das restirende ...pfer, andererseits das gebildete Wasser ohne Verlust gesammelt und ...derum genau gewogen werden kann*), so hat man alle erforderlichen ...ten, um die Gewichtszusammensetzung des Wassers zu berechnen. Da das ...pferoxyd nichts weiter enthält als Kupfer und Sauerstoff, so ist offenbar „*Kupferoxyd minus Kupfer*" (oder der beobachtete Gewichtsverlust des ...pferoxyds) gleich derjenigen *Sauerstoff*menge, welche sich in dem ent...ndenen Wasser wiederfindet. Der in Verbindung getretene *Wasserstoff* ... gleich dem Gewicht „*Wasser minus Sauerstoff*" und ergibt sich daher, ...n man von der gefundenen Wassermenge den Gewichtsverlust des Kupfer...yds abzieht. — Eben auf diese Weise hat man die Zusammensetzung des ...assers mit grösster Sorgfalt ermittelt und allemal bestätigt gefunden, dass ... Gewichtstheile Sauerstoff mit 1 Gewichtstheil Wasserstoff zusammentreten. ...f 16 Gew. Th. (= 1 Atom) Sauerstoff enthält das Wasser mithin 2 mal ... Gewichtstheil (= 2 Atome) Wasserstoff: die Zusammensetzung des Wassers ...det daher ihren einfachsten Ausdruck durch die Formel H_2O.

138. Eigenschaften des (reinen) Wassers. Das Wasser kann in ...en 3 Aggregatzuständen erhalten werden. a) Bei gewöhnlicher Temperatur ... es eine farblose (in grossen Massen deutlich blau erscheinende) Flüssig...keit ohne Geruch und Geschmack. Wie alle anderen Körper dehnt sich das ...asser beim Erwärmen aus und zieht sich beim Abkühlen zusammen. Es ...cht aber insofern eine bemerkenswerthe Ausnahme, als es bei 4° C. den ...sten Raum einnimmt und demgemäss seine grösste Dichtigkeit besitzt. ...ter diese Temperatur abgekühlt, zieht es sich nicht weiter zusammen, ...dern vergrössert sein Volum, eben wie durch Erwärmen. — Das Gewicht, ...ches ein Cubikcentimeter Wasser von 4° C., also im Zustande seiner

*) Um das Wasser ohne jeden Verlust aufzufangen, bringt man hinter der ...che *e* (Fig. 13, S. 77) noch ein Chlorcalciumrohr (Fig. 12 a. S. 75) an, wo...ch die letzten Spuren Wasserdampf zurückgehalten werden. Es ist dieses Rohr ...und nach dem Versuch mit der Flasche *e* zusammen zu wägen.

grössten Dichte besitzt, wird **Gramm** genannt und dient als Gewichtsein[heit]. Das Gewicht eines Raumtheils Wasser von 4° C. dient ferner als Vergleich[s]einheit für die Gewichte gleich grosser Raumtheile — o. m. a. W. für **specifischen Gewichte** — der übrigen Stoffe*).

Wasser besitzt demnach das specifische Gewicht 1,000 nur bei 4° C.; un[ter]halb wie oberhalb dieser Temperatur ist es (der vermehrten Ausdehnung [ent]sprechend) ein geringeres und beträgt beispielsweise

bei 0°	0,9999	bei 16°	0,9990
„ 4°	1,0000	„ 24°	0,9974
„ 8°	0,9999	„ 30°	0,9958

Dem Wasser ist ein sehr **geringes** Wärmeleitungsvermögen eigen, [es] pflanzt daher eine einseitige Erwärmung nur äusserst langsam durch sei[ne] Masse fort, sofern nicht Bedingungen für rasche Durchmischung der ungleic[h] erwärmten Theile vorliegen. (Man kann in einem mit Wasser gefüllte[n] Probirgläschen die **oberen** Wasserschichten zum Sieden erhitzen, ohne unte[n] eine wahrnehmbare Erwärmung zu spüren; ganz anders dagegen, wenn man das Röhrchen von **unten** erhitzt — wesshalb?). Von allen bekannte[n] Stoffen besitzt ferner das Wasser die **grösste** „Wärmecapacität": man muss ihm die relativ grösste Wärmemenge zuführen, um Temperaturerhöhung an einen bestimmten Grad zu bewirken.

Wegen seines geringen Leitungsvermögens und seiner grossen Wärme-capacität ändert sich — was für viele Vorgänge in der Natur von grösste[r] Bedeutung — die Temperatur des Wassers verhältnissmässig sehr langsam, beispielsweise viel langsamer, als die der festen Erdrinde.

b) **Feste Form** (die von Eis, Schnee u. s. w.) nimmt das Wasser an, wenn es auf Temperaturen unter 0° C. abgekühlt wird. Bei 0° beginnt das Eis zu schmelzen und behält (wie auch das entstandene Schmelzwasser) diese Temperatur bei, so lange noch ein Rest Eis vorhanden ist: alle während dieses Vorgangs von aussen zugeführte Wärme wird für den Zweck de[s] Schmelzens in Anspruch genommen und kann daher nicht anderweitige Wir[...]

es flüssigen Wassers selten deutlich erkennbare Krystallformen auf.
ufiger, sobald das Wasser aus dem dampfförmigen Zustand (s. w. u.)
ar in den festen übergeht. Die Krystallformen des Eises gehören
dem hexagonalen System
leichtesten hat man
im **Schnee** zu beobach-
enheit; derselbe zeigt in
dünne, sechsseitige Blätt-
r sehr zierlich stern-
ruppirungen von regel-
echsseitigem Umriss (s.
Massiger entwickelte
(hexagonale Säulen) fin-
mitunter beim Reif, so-
fälligen Höhlungen grös-
massen.

Fig. 17.

hon bei gewöhnlicher
ur verwandelt sich das
on der Oberfläche aus
in unsichtbar **luftförmiges** Wasser: **Wassergas**, **Wasser-**
Mit steigender Temperatur nimmt die Dampfbildung rasch zu, bis
ei einem bestimmten Wärmegrade die Erscheinung des Siedens oder
eintritt, d. i. eine wallende Bewegung, hervorgebracht durch inner-
Flüssigkeit sich bildende und daraus hervorbrechende Dampfblasen.
em Punkte ab dient alle weiter zugeführte Wärme lediglich zur
dung und kann daher keine weitere Temperaturerhöhung bewirken
„latent"). Die (bei gleichbleibendem Druck) stets constante Tem-
iner siedenden Flüssigkeit nennt man bekanntlich den **Siedepunkt**.
nalen Siedepunkt bezeichnet man diejenige Temperatur, welche sich
enn das Kochen unter normalem Luftdruck (= 760 mm Barometer-
offenen Gefässen stattfindet. Der normale Siedepunkt des Wassers
ereinkunftsmässig als zweiter fester Punkt der Thermometerein-
und wird mit 100° (nach Celsius) oder auch mit 80° (nach Réaumur)
t. (Dass der Siedepunkt des Wassers bei verstärktem Druck —
eise in geschlossenen Gefässen — **höher**, bei vermindertem Druck
unter der Luftpumpe — **tiefer** als 100° C. zu liegen kommt, bedarf
speciellen Erwähnung, insofern es sich um **allgemeine** physika-
setze der Dampfbildung handelt).

Wasserdampf verhält sich in jeder Hinsicht als eine Luftart, ist
meisten Gase) farblos durchsichtig, 9 mal schwerer als Wasserstoff-
gleichem Druck und gleicher Temperatur), dagegen beträchtlich
ls gewöhnliche Luft (spec. Gew. = 0,623, wenn Luft = 1). — Ab-
erwandelt sich der Wasserdampf wieder in tropfbares Wasser (Con-
des Wasserdampfes); worauf die Möglichkeit beruht, das Wasser
mengten, nicht flüchtigen Stoffen durch Destillation zu trennen (s. w. u.).
as Wasser schon bei sehr niederen Temperaturen (selbst schon als Eis)
erdampft, so enthält *die atmosphärische* Luft stets Wassergas beige-

mengt, dessen Quantität unter sonst gleichen Bedingungen mit der Temperatur wächst und fällt. Bei jeder Temperatur kann indess in einem begrenzten Raum Luft (oder eines anderen Gases — und genau ebenso im luftleeren Raume) nur eine begrenzte Menge Wasser verdampfen; die Luft kann nur eine begrenzte Menge Wasserdampf aufnehmen, sie heisst gesättigt, sobald dieser Punkt erreicht ist. Wird mit Wasserdampf gesättigte Luft stärker erwärmt, so kann darin eine weitere Quantität Wasser verdampfen: der Sättigungspunkt tritt jetzt später ein; wird umgekehrt warm gesättigte Luft abgekühlt, so muss ein Theil des Wassers den gasförmigen Zustand aufgeben. Erfolgt die Abkühlung durch einen mässig kalten festen Körper, so beschlägt derselbe mit Wassertröpfchen (Thaubildung); erfolgt die Abkühlung durch mässig kalte Luft, so entstehen Dunstbläschen, indem sehr kleine Wasserdampftheilchen sich mit einer höchst dünnen und daher in der Luft schwebenden Hülle von flüssigem Wasser (den Seifenblasen vergleichbar) umgeben. Anhäufungen unzähliger solcher Bläschen bilden die Wolken, den Nebel, sowie überhaupt jeden sichtbaren „Wasserdunst", welch' letzterer — wiewohl durchaus unrichtiger Weise — im gewöhnlichen Leben vielfach mit Wasserdampf verwechselt wird. Bei weiterer Abkühlung des Bläschendampfes verstärken sich die Hüllen mehr und mehr, bis sie schliesslich zusammenfliessen und Tropfen bilden (Entstehung des Regens). Wird Wasserdampf durch sehr kalte Luft unter den Gefrierpunkt abgekühlt, so erfolgt die Condensation unmittelbar in fester Form (Schneebildung). An festen Gegenständen, welche eine Temperatur unter 0° besitzen, schlägt sich der Wasserdampf gleichfalls direct in fester Form nieder (Reif, Gefrieren der Fensterscheiben). In den letztgenannten Fällen pflegt mehr oder minder deutliche Krystallbildung (s. o.) einzutreten.

Anmerkung: Durch eine Beimengung von Wasserdampf wird das Volum jedes Gasquantums selbstverständlich vergrössert, was bei genauerer Messung feuchter (also beispielsweise über Wasser aufgefangener) Gase berücksichtigt werden muss. Entweder hat man das Gas durch hygroskopische Substanzen (§ 130) zuvor auszutrocknen, oder man sättigt dasselbe vollkommen mit Feuchtigkeit und berechnet in diesem Falle die Volumvergrösserung, welche das Gas durch die Spannkraft des beigemengten Wasserdampfes bei der betreffenden Temperatur erfährt. Die Spannkraft (Tension) des Wasserdampfes wird durch die (in Millimetern ausgedrückte) Höhe einer Quecksilbersäule gemessen, welcher sie das Gleichgewicht hält. Während der Dampf des unter gewöhnlichen Verhältnissen siedenden Wassers eben im Stande ist, den atmosphärischen Luftdruck zu überwinden (oder m. a. W. einer Quecksilbersäule von 760 mm das Gleichgewicht zu halten), ist der Dampfdruck unterhalb der Siedetemperatur natürlich viel geringer, er macht sich aber selbst unter dem Gefrierpunkte noch bemerklich*). Auf der anderen Seite nimmt der Dampfdruck rasch zu, wenn man das Wasser (natürlich in geschlossenen Gefässen) über den normalen Siedepunkt hinaus erhitzt. — Es beträgt beispielsweise die Tension des Wasserdampfes (in Millimetern Quecksilberhöhe ausgedrückt):

[redacted]

ch sehr allgemein durch Löslichkeit auszeichnen. Schwerlöslich heisst toff, wenn er nur in geringer Menge, und daher langsam vom Wasser nommen wird; leichtlöslich, wenn das Gegentheil der Fall ist. Einige sind so leicht löslich, dass das Wasser, welches sie vermöge ihrer skopischen Eigenschaften (§ 130) aus der Luft anziehen, zur Auflösung t (zerfliessliche Substanzen, z. B. *Chlorcalcium*). Die meisten festen anzen — aber keineswegs alle — lösen sich in heissem Wasser reich- als in kaltem.

it einem eigentlich chemischen Vorgang ist die Auflösung an sich verknüpft, da sie innerhalb gewisser Grenzen in jedem Verhältniss und die charakteristischen Eigenschaften der Stoffe der Regel nach n bleiben. Auch kann das Lösungsmittel von den gelösten Substanzen leicht und vollständig wieder getrennt werden, so durch gelindes Er- n oder selbst durch Verdunsten bei gewöhnlicher Temperatur. (*Zucker, Koch-* en sich innerhalb der Sättigungsgrenze in jedem beliebigen Verhältniss; ung zeigt den charakteristischen Geschmack und hinterlässt nach dem sten des Wassers die Stoffe in unverändertem Zustand.) Bemerkens- ist übrigens, dass die Lösungen fester Substanzen durchweg einen n Siedepunkt besitzen und schwieriger gefrieren, als reines — Trotz dieses im allgemeinen sehr indifferenten Verhaltens des s kommen indess auch zahlreiche Fälle vor, wo sein Hinzutreten die ung chemischer Verbindungen veranlasst.

Krystallisationswasser. Sehr häufig z. B. vereinigt sich das — und zwar nach bestimmten Verhältnissen — mit anderen n der Weise, dass die wesentlichsten Eigenschaften und insbesondere emischen Merkmale erhalten bleiben, wohingegen eine Ver- g der Form, der Farbe und sonstiger äusserer Eigenschaften die er Vereinigung sein kann. In diesen Fällen müssen wir annehmen, *asser* als solches (d. h. in Gestalt selbstständiger Wassermolecüle) Verbindung enthalten sei, und das umsomehr, da es leicht und unbe- des chemischen Charakters der Verbindung aus derselben wieder ent- rden kann. — Derartige Verbindungen, welche unzweifelhaft Wasser- neben den Molecülen einer anderen Substanz enthalten und die ier zu den sogen. Molecularverbindungen (§ 36) rechnet, vermag das mit den meisten Salzen, aber auch mit Säuren, Basen u. s. w. selten mit freien Elementen) einzugehen, und es besitzen diese Ver- n in der Regel feste Form und Krystallgestalt. Salze, Säuren etc., us wässriger Lösung krystallisiren, nehmen dabei oft sehr ansehn- ngen Wasser mit auf, das, insofern es den krystallisirten Zustand Krystallisationswasser oder schlechtweg Krystallwasser ge- ird.

Krystallwasser kann in den meisten Fällen schon durch sehr Erhitzen aus der Verbindung entfernt werden, womit dann Zerfall stallform verknüpft ist. Sehr wasserreiche Krystalle verlieren oft und Krystallform schon in gewöhnlicher Temperatur, beim Verweilen rmassen trockner Luft; zunächst büssen sie ihre glänzende Ober- n und zerfallen schliesslich zu Pulver (Verwittern der Krystalle,

bei *Soda*, *Glaubersalz* u. s. w.) Durch erneuetes Auflösen können diese Substanzen von neuem im wasserhaltig krystallisirten Zustand erhalten werden.

Anmerkung: Nicht alle aus Wasser krystallisirenden Substanzen eignen sich übrigens Krystallwasser an; zuweilen entstehen Krystalle der wasserfreien Verbindung, die jedoch in der Regel kleine Mengen Flüssigkeit in ihren Zwischenräumen mechanisch einschliessen. Beim Erhitzen werden derartige Krystalle durch die sich bildenden Wasserdämpfe oft mit Heftigkeit auseinander gesprengt („Verknistern" des *Kochsalzes*). Das von Krystallen mechanisch eingeschlossene Wasser führt daher den Namen „Decrepitationswasser".

c) Von Constitutionswasser spricht man, wenn zwar nicht Wasser als solches, aber die Elemente des Wassers (in dem Verhältniss wie sie unter sich *Wasser* bilden würden) an irgend einer Verbindung sich betheiligen. Der von einer früheren Anschauungsweise überkommene Ausdruck liegt darin begründet, dass gewisse Stoffe, wenn sie mit Wasser zusammentreffen, die Verbindung *Wasser* schlechthin aufzunehmen scheinen und damit anscheinend Doppelverbindungen erzeugen, welche wesentlich neue Eigenschaften besitzen. (Also anders wie bei Krystallwasser, s. oben.) Insofern man natürlich einer so beschaffenen Verbindung *Wasser* (oder die Elemente desselben) nicht rückwärts wieder entziehen kann, ohne dass sie ihren wesentlichen Bestand und Charakter (ihre „Constitution") vollständig wieder aufgibt — erklärt sich der Name Constitutionswasser.

Beispiele der angegebenen Art bieten vornehmlich die Säuren und Basen rücksichtlich ihrer Beziehung zu den säurebildenden und basischen Oxyden (§ 95 u. ff.).

Schwefeltrioxyd und *Wasser* reagiren, sobald sie sich treffen, anscheinend nach der Gleichung:

$$SO_3 + H_2O = (SO_3, H_2O);$$

in Wirklichkeit aber nach der Gleichung

$$SO_3 + H_2O = SO_4H_2,$$

denn die neuentstandene Verbindung (*Schwefelsäure*), obschon darin die Elemente des Wassers vertreten sind, berechtigt durch nichts zu der Folgerung, dass si

Heutzutage ist der Begriff „Hydratwasser" nicht wesentlich verschieden von dem des Krystallwassers, nur muss er etwas allgemeiner gefasst werden: als ein **Hydrat** hat man — ohne Rücksicht auf den Aggregatzustand — jede Art von Verbindung anzusehen, welche *Wasser* in constantem Verhältnisse **thatsächlich** (nämlich in Form selbstständiger Wassermolecüle) **enthält**.

Auch Säuren und Basen nehmen, abgesehen von den darin enthaltenen Elementen des Wassers, häufig noch *Wasser* als solches auf, unter Bildung wahrer Hydrate, von denen viele krystallisirbar sind, andere nicht. So kennt man ein (wirkliches) Hydrat der *Schwefelsäure* von der Zusammensetzung $SO_4H_2 + H_2O$, ein Hydrat des *Baryumhydroxyds* $BaO_2H_2 + 8H_2O$ u. s. w.

140. Vorgänge bei der Auflösung. Verlust und Entwicklung von Wärme. Während des Auflösens irgend welcher Stoffe beobachtet man fast ausnahmslos eine Aenderung der Temperatur, bald Abkühlung, bald Erwärmung der Flüssigkeit. Tritt dabei **Wärmeentwicklung** ein, so erweist dies einen gleichzeitig stattfindenden **chemischen** Vorgang (§ 14[3]); tritt Abkühlung ein, so beweist dies im allgemeinen das Gegentheil, d. h. eine blosse Verflüssigung **ohne** Mitwirkung chemischer Vorgänge.

Nach physikalischen Gesetzen wird bei der Verflüssigung fester Körper durchweg Wärme **verbraucht**; so z. B. beim Schmelzen des Eises (§ 138 b). Ein gleiches findet statt, wenn die Verflüssigung durch die Gegenwart einer anderen, bereits flüssigen Substanz (des „Lösungsmittels") bewirkt wird. In diesem Fall wird die zur Verflüssigung erforderliche Wärme den Substanzen selbst und ihrer nächsten Umgebung entnommen, die dadurch ihrerseits **abgekühlt** werden. — Substanzen, welche sich rasch und reichlich in Wasser lösen, sollten daher bei diesem Vorgang stets merkliche Kälte erzeugen, was auch wie die w. u. mitgetheilten Beispiele erweisen, thatsächlich **oft** zutrifft.

Gleichwohl beobachtet man nicht weniger häufig das Gegentheil: eine mehr oder minder starke Erwärmung. Dies ist nur dadurch erklärlich, dass alsdann der Vorgang der Auflösung — der ja an sich stets **Kälte** erzeugen soll — begleitet ist von einem anderen Vorgang, welcher ausreichend **Wärme** hervorbringt, um die entgegenstehende Wirkung aufzuheben und sogar die Oberhand zu gewinnen. Eine derartige Wärmequelle kann durch nichts anderes gegeben sein, als durch einen **chemischen** Vorgang.

Beispiele: a) Rührt man gepulverten *Salpeter* oder *Salmiak* in Wasser ein, so lösen sich diese Salze rasch und unter beträchtlicher **Abkühlung** auf. (Erkennbar am schnellen Fallen eines eingetauchten Thermometers; auch schon durch das blosse Gefühl, äusserliches Beschlagen des Glases mit Thau etc.). Ursache: Salpeter, Salmiak sind **wasserfrei** krystallisirte Substanzen, nach Verdunsten der Lösung gewinnt man sie in gleichem Zustand zurück; sie hatten sich also während des Auflösens **nicht** chemisch mit Wasser verbunden, noch sonst irgend welche chemische Einwirkung erfahren, die den durch das Flüssigwerden bedingten Wärmeverlust hätte ausgleichen können.

b) Trockenes *Chlorcalcium* $CaCl_2$ löst sich in Wasser gleichfalls mit Leichtigkeit, aber unter **Erwärmung**. Lässt man die (möglichst gesättigte) Lösung an einem kühlen Ort einige Zeit stehen, so erhält man wasserhaltig krystallisirtes Chlorcalcium $CaCl_2 + 6H_2O$. **Die Entstehung eben dieser Verbindung schon während des Vorgangs der Auflösung** war Ursache einer Erwärmung, welche mehr als ausreichte den gleichzeitig stattfindenden **Wärmeverlust** zu ersetzen.

c) Löst man dies krystallisirte Chlorcalcium nochmals in Wasser auf, so beobachtet man jetzt beträchtliche **Abkühlung**: bereits **wasserhaltig** krystallisirte Substanzen müssen, da sie auf Wasser nicht weiter chemisch einwirken, bei ihrer Auflösung naturgemäss Kälte erzeugen.

---

g „Basis" — was streng genommen ganz falsch, da die betreffenden Verbindungen **an sich** gar nicht saure, bezw. basische Eigenschaften besitzen, sondern solche erst durch Aufnahme der **Elemente des Wassers** sich aneignen.

141. Kältemischungen. Bringt man eine leicht lösliche Sub mit Wasser, mit Eis oder Schnee zusammen, so hat dies (wofern keine erhebliche chemische Einwirkung dabei stattfindet) eine no trächtlichere Temperaturerniedrigung zur Folge, weil die gleichz flüssigung des schmelzenden Eises und der sich lösenden Substan grössere Wärmemenge beansprucht. — Besonders wirksame „Kältem ergeben sich z. B. aus Schnee (oder zerstossenem Eis) mit Ko Salmiak, namentlich aber aus Schnee und krystallisirtem Chlorcalciu bringt Quecksilber zum Gefrieren).

142. Zuweilen, aber nur selten, ist die Auflösung eines Stoffe von so auffälligen Erscheinungen begleitet, dass über einen du chemischen Vorgang von vorn herein kein Zweifel bestehen ka Fall liegt z. B. vor, wenn der sich lösende Stoff zugleich zerse Wasser einwirkt, wo dann streng genommen nicht mehr der urs sondern ein neu erst entstehender Stoff der Auflösung unterli Beispiel bietet das aus § 129[1] schon bekannte Verhalten des *Nat* einiger anderen Metalle).

Wie leicht ersichtlich, löst sich bei dem früher geschilderten Vo *Natrium* als solches auf (denn alsdann würde man durch Verdampfen dies Metall unverändert wiedergewinnen können) — sondern die Aufl erst statt in dem Masse als durch Zersetzung eines Theiles des Wasse *Natriumhydroxyd* sich bildete. (Diese kann in der That durch Verd überflüssigen — die Lösung bewirkenden — Wassers in fester Form werden.)

Anmerkung. Fälle, wo erst auf Grund einer chemischen Ein Auflösung sich vollzieht, beobachtet man, häufiger als bei reinem Wa wissen anderen Flüssigkeiten, zumal bei Säuren enthaltenden. Di Thatsache, dass fast alle Metalle in der einen oder der anderen Säure werden können, beruht auf der vorgängigen Bildung von Metallsal Löslichkeit in einem unzersetzt gebliebenen Antheil der Säure (resp. wesendem Wasser) eben diese Erscheinung bedingt.

Sauerstoff auf, die sich aber bei nur wenig verringerter Hitze alsbald wieder zu Wasser vereinigen und daher auf diese Weise nicht zur Anschauung gebracht werden können. Wendet man jedoch eine Platinröhre an — deren Wandung im glühenden Zustand Wasserstoffgas, nicht aber Sauerstoff hindurchlässt*) — so gelingt es in der That, beide Gase von einander zu sondern, bevor eine Wiedervereinigung stattfinden kann. Umgibt man nämlich die gleichsam als Sieb wirkende Platinröhre mit einer weiteren Röhre von Porzellan (welches Material keinerlei Gas durchlässt) und versieht beide Röhren mit separaten Ableitungen, so liefert die äussere Röhre nur Wasserstoffgas, die innere dagegen reinen (oder allenfalls mit noch unzersetztem Wasserdampf gemengten) Sauerstoff.

Versuche von Deville haben gelehrt, dass die Zersetzung des Wassers bei 1200° C. beginnt, aber bei dieser Temperatur nur langsam und niemals vollständig vor sich geht, dass sie mit gesteigerter Temperatur rasch zunimmt und gegen 3000° C. eine vollständige ist. — Eine derartige partielle Zersetzung, welche mit steigender Temperatur zunimmt und mit sinkender Temperatur wieder rückgängig wird, nennt man Dissociation.

Anmerkung. Da das Wasser in sehr starker Hitze sich geradauf zersetzt, so kann die Flamme des Knallgases (§ 124) niemals eine höhere Temperatur erreichen, als die erwähnte Dissociationstemperatur (3000° C.) — Denken wir uns die Verbrennung des Knallgases auf irgend eine Weise eingeleitet, so wird die Vereinigung der Elemente eine anfangs energisch sich steigernde Erhitzung bewirken, die aber bei 3000° ihre äusserste Grenze erreicht, weil bei dieser Temperatur jede weitere Vereinigung der beiden Elemente aufhört. Erst in dem Masse als (durch Mittheilung an die Umgebung) etwas Wärme verloren geht, kann die Vereinigung von neuem beginnen und sich so allmählig fortsetzen und vollenden. Es folgt hieraus, dass die Verbrennung des Knallgases keineswegs momentan sich vollzieht, sondern gleichsam schrittweise, wenn auch mit enormer Geschwindigkeit.

145. Natürliches Vorkommen des Wassers. Das Wasser gehört bekanntlich zu den in der Natur am reichlichsten vertretenen Verbindungen. Es bedeckt in Gestalt von Meeren, Seen und Flüssen über $^3/_4$ der Erdoberfläche, findet sich theils gasförmig, theils als Bläschendampf (138[c]) in der Atmosphäre und gelangt in den atmosphärischen Niederschlägen (Regen, Thau, Schnee etc.) wiederum zur Erde. Das lockere Erdreich, insbesondere der Kulturboden, hält einen grossen Theil dieses Wassers zurück und findet sich daher meist mehr oder weniger durchfeuchtet. Wo in bald grösserer, bald geringerer Tiefe undurchlässige Erdschichten das weitere Eindringen verbieten, sammelt sich das Wasser als Grundwasser, oder sucht sich seitliche Abflüsse, um in Form von Quellen zu Tage zu treten. — Festes Wasser: Eis oder Schnee kommt in vielen Gegenden bekanntlich überhaupt nicht, in anderen nur zeitweise vor. In den kältesten Regionen, resp. auf sehr hohen Bergen, findet man Schnee und Eis dauernd und zwar oft in Massen von höchst beträchtlicher Ausdehnung (Gletscher, Eisberge etc.). — Lebende Thiere enthalten durchschnittlich etwa 70 Procent, lebende Pflanzen oft 80 bis 90 Procent ihres Gewichts an Wasser. — Dass durch die Vorgänge der Verbrennung, Verwesung, Athmung fortwährend Wasser neu gebildet wird, wurd bereits früher erörtert (§ 134[2]).

146. Eigenschaften der natürlichen Wässer. a) Wegen seines ausgezeichneten Lösungsvermögens für die verschiedenartigsten Stoffe ist das

*) Es nöthigt dies Verhalten zu der Annahme, die kleinsten Theilchen des Wasserstoffs seien kleiner als die des Sauerstoffs (und vermuthlich aller übrigen Substanzen).

aus der Erde hervortretende Wasser — Quellwasser, Brunnenwass Drainwasser etc. — stets mit festen Bestandtheilen des Erdreichs belad ebenso findet es daselbst Gelegenheit, Gase, namentlich Luft und Kohlensä aufzunehmen. Einem mässigen Gehalt an diesen Beimengungen verdankt Trinkwasser seine erfrischenden Eigenschaften; völlig reines (künstlich d gestelltes oder durch Destillation gereinigtes) Wasser besitzt einen fa Geschmack. Da übrigens die Bestandtheile des Erdreichs im allgemei schwerlöslich sind, so repräsentirt das Quellwasser etc. meist nur eine s verdünnte Lösung, deren Gehalt an festen Stoffen aber immerhin bedeut den Schwankungen unterliegt. Unter den gewöhnlichen Verhältnissen entl das Wasser etwa zwischen $^1/_{10000}$ bis $^1/_{500}$ seines Gewichts an festen Besta theilen, unter denen *Calcium*verbindungen (Kalksalze) niemals fehlen meistens die erste Stelle einnehmen. Ein einigermassen erheblicher Ge an diesen Stoffen macht das Wasser „hart" und für viele Verwendun untauglich; man bevorzugt daher in der Regel ein „weiches", d. i. derartigen Stoffen möglichst freies Wasser.

b) Nur unter besonderen Verhältnissen findet das Wasser im Erdb Gelegenheit, Bestandtheile desselben in reichlichem Masse aufzunehmen concentrirtere Lösungen zu bilden, die man dann im allgemeinen Mine wasser nennt. Kommt z. B. das Wasser mit unterirdischen Lagern Kochsalz (*Chlornatrium*) in Berührung, so nimmt es grössere Mengen di leicht löslichen Verbindung auf und tritt als sogen. Soolwasser zu T Werden *Magnesium*verbindungen reichlich aufgenommen, so entstehen Bitterwasser. Säuerlinge entstehen, wenn das Wasser unter der I Gelegenheit fand, reichlich *Kohlensäure* zu absorbiren. — Kohlensäurehalt Wasser löst manche Substanzen, welche von reinem Wasser wenig oder nicht aufgenommen werden, so z. B. gewisse *Eisen*verbindungen; viele Sä linge sind daher zugleich eisenhaltig (Eisensäuerlinge oder „St

[redacted]

wasser etc.) das **reinste**, welches in der Natur überhaupt vorkommt. Doch enthält dasselbe stets etwas **Luft** absorbirt und ferner diejenigen flüchtigen Substanzen, welche wir als regelmässige, wenn schon spärliche Begleiter der atmosphärischen Luft demnächst kennen lernen werden (vorzüglich *Kohlensäure*, sowie Spuren von *Ammoniak*, *Salpetersäure* u. s. w.). Dass auch zufällige Bestandtheile der Atmosphäre: **Staub** u. dergl. sich dem Regenwasser beimengen müssen, ist selbstverständlich. —

Auf die Einzelbestandtheile der natürlichen Gewässer und ihre Bedeutung werden wir in einem späteren Kapitel ausführlicher zu sprechen kommen.

147. **Die Verwendung des Wassers** im täglichen Leben ist hinlänglich bekannt. Für viele gewerbliche und namentlich für chemische Zwecke ist das in der Natur vorkommende Wasser nicht rein genug. Man reinigt dasselbe, je nach Umständen, durch **Filtration** oder durch **Destillation**.

Filtration, **Filtriren** nennt man eine sehr häufig vorkommende Operation, welche bezweckt, **ungelöste** feste Substanzen, welche in einer Flüssigkeit vertheilt sind und dieselbe **trübe** machen, von der Flüssigkeit zu trennen, so dass die letztere **klar** erhalten wird. Man benutzt dazu **poröse** Materialien, deren Poren so beschaffen sein müssen, dass sie Flüssigkeiten, nicht aber die darin schwebenden festen Theilchen durchlassen. Im Kleinen bedient man sich am häufigsten des **Filtrirpapiers**, welches trichterförmig zusammengefaltet und einem Glastrichter eingefügt wird. Ein Papierfilter reicht natürlich nicht aus, trübes Wasser im grösseren Massstabe zu reinigen. Man erreicht diesen Zweck, indem man das Wasser durch abwechselnde Schichten von grobem **Kies** und feinerem **Sand** (häufig auch noch durch poröse **Kohle**) hindurch gehen lässt. — Durch Filtriren lassen sich im allgemeinen nur die unlöslichen, sichtbar trübenden Beimengungen entfernen, nicht aber die im Wasser wirklich **gelösten**; wo dies erforderlich, muss das Wasser durch Destillation gereinigt werden.

Jede **Destillation** bezweckt im allgemeinen die Trennung eines **flüchtigen** Stoffs von einem **nicht** (oder weniger) flüchtigen. Da die im Wasser gelösten erdigen Stoffe auch in stärkerer Hitze sich nicht verflüchtigen, so ist der **Dampf** derartigen Wassers frei von diesen Beimengungen und liefert beim Abkühlen **reines**, sogenanntes **destillirtes** Wasser. — Zur Destillation im kleinen Massstabe kann man sich des Fig. 18 abgebildeten Apparats bedienen. In der gläsernen **Retorte** *a* wird die Flüssigkeit zum Sieden erhitzt; die erzeugten Dämpfe werden theilweise schon im Hals der Retorte, vollständiger in dem durch Wasser kühl gehaltenen Kolben *b* verdichtet. Das Gefäss *b*, welches zur Aufnahme der verdichteten Flüssigkeit, des **Destillats** bestimmt ist, führt den Namen **Vorlage**). — Für die Destillation sehr flüchtiger Flüssigkeiten reicht diese Vorrichtung nicht aus, weil dabei leicht ein Theil der Dämpfe unverdichtet entweichen würde. In diesem Fall hat man für vollkommnere Abkühlung zu sorgen, wie dies z. B. mittelst des **Liebig'schen Kühlapparats** (Fig. 19) auf einfache Weise erreicht wird. Die in *A* entwickelten Dämpfe haben eine lange Glasröhre *bc* zu passiren, welche mit einem weiteren Rohre umgeben ist. Letzteres wird mit kaltem Wasser gefüllt, und es kann dieses durch den Trichter *d* nach Erforderniss erneuert werden, wobei das bereits warm (und daher leichter) gewordene Wasser durch *g* verdrängt wird. Das Destillat wird in einer beliebigen Vorlage bei *e* aufgefangen. Man hat die äussere Form derartiger Apparate mannigfach abgeändert, dem Wesen nach stimmt die Einrichtung mit der eben beschriebenen nahe überein.

Fig. 18.

Um Wasser oder auch andere Flüssigkeiten in grösserer Menge zu destil
bedient man sich in der Regel metallener Destillirapparate; ein solcher ist d
Fig. 20 in möglichst einfacher Form dargestellt. Der Kessel oder die Bla
(meistens von Kupfer) ist mit dem Helm *A* und dieser mit dem Schlan

Fig. 19.

rohr *D* dicht verbunden; beide Theile werden am besten aus Zinn gefertigt.
Schlange, in einem Kühlfass von kaltem Wasser umgeben, bietet den Däm
eine grosse abkühlende Oberfläche, ohne selbst zu viel Raum einzunehmen.
Kühlwasser wird von unten her periodisch oder continuirlich erneuert; für

Fig. 20.

Abfluss des warm gewordenen ist durch eine oben am Kühlfass befindliche
nung gesorgt. Auch diese Apparate können unbeschadet der wesentlichen
verschiedentlich abgeändert werden.

Um völlig reines Wasser durch Destillation zu gewinnen, muss ma
zuerst übergehenden Antheile verwerfen, weil diese die absorbirt gewe
Gase (Luft und Kohlensäure) und die sonst etwa vorhandenen flüchtigen
(Ammoniakverbindungen u. a.) enthalten. Das später aufgefangene W
ist rein und zeigt die bereits bekannten Eigenschaften des auf künsti

rhaltenen. Namentlich darf das destillirte Wasser beim Verdampfen i festen Rückstand hinterlassen. — Für chemische Zwecke benutzt gut wie ausschliesslich das destillirte, und unter „Wasser" schlecht- in diesem Buche daher stets reines, beziehungsweise destillirtes gemeint.

bst dem destillirten Wasser ist das Regenwasser — weil gleich- :h „natürliche Destillation" erhalten — am reinsten und kann daher tt jenes Verwendung finden. Zum Waschen und zu mancherlei ge- n Verrichtungen benutzt man bekanntlich mit Vorliebe das aus- „weiche" Regenwasser oder nächstdem möglichst weiches Fluss- :hwasser. Hartes Wasser, wie es die meisten Quellen und Brunnen st überhaupt das für gewerbliche Zwecke fast durchweg am wenigsten . Ganz besonders gilt dies für die Verwendung als Speisewasser der ssel. Alle festen Bestandtheile, welche in dem Wasser gelöst waren, m Dampfkessel zurück, scheiden sich grossentheils in unlöslicher und bilden allmählig den sogen. Kesselstein, der schliesslich die des Kessels in dicken Krusten überzieht. Bei einigermassen hartem rfolgt die Kesselsteinbildung so rasch, dass der Betrieb dadurch in Veise gestört wird.

Mittel, welche man anwendet, um die Bildung des Kesselsteins (der stets überwiegend aus Kalksalzen, und niemals, wie man im gewöhn- en wohl sagt, aus „Salpeter" besteht) zu verhindern, können erst in der Sprache kommen.

den Gebrauch als Trinkwasser pflegt man einem sonst reinen on mässiger Härte gegenüber dem ganz weichen oder ganz harten ng zu geben.

Die allgemeinere Bedeutung des Wassers ist bedingt durch serordentlich massenhafte Verbreitung und durch die tief eingreifende ung an den Vorgängen in allen 3 Naturreichen. — Unter Hinweis r gesagtes und vorbehaltlich ausführlicher Darlegung an späterer l nur auf einige der wichtigsten Beziehungen hier aufmerksam ge- rden.

n der anorganischen Natur spielt das Wasser eine bald zer- bald aufbauende Rolle von unermesslicher Bedeutung. Man kann täblichen Sinn sagen, dass das Wasser im Laufe der Zeit „Berge — Unter dem langsamen aber stetigen Einfluss theils mechanischer erungen („gutta cavat lapidem"!), theils der auflösenden Wirkung ers vollziehen sich die Vorgänge, welche man im allgemeinen als witterungsprocess der Gesteine bezeichnet. Dass hierbei auch ere Factoren, namentlich Oxydationsvorgänge mitwirken, ward bereits t (§ 109[4]); doch dürfen wir mit Recht behaupten, dass das Wasser trolle spielt bei dem Zerstörungsprocess, welchem das feste Gestein eren Augen nur langsam, im Laufe der Jahrtausende aber in aus- tem Masse zum Opfer fällt. Die Zerstörungsprodukte der Gesteine es, welche (wie wir dies später genauer verfolgen werden) zu den nsten Neubildungen wiederum Veranlassung geben. Indem die-

selben, von dem Wasser eine Zeit lang fortgeführt, früher oder später wie abgesetzt werden, entstehen daraus die Ablagerungen von **Kies**, **Sand**, **Tl** u. s. w., deren Bildung wir so zu sagen mit Augen verfolgen können; ja sind — freilich als Werk von Jahrtausenden — ganze Gebirgsmassen wesentlich verändertem Charakter (man nennt sie „geschichtete" oder „n tunische" Gesteine) auf ähnliche Weise neu aufgebaut worden. Die **Ack** **erde**, oder die obere lockere Bodenschicht, welche das feste Gestein 1 allerorts überkleidet, ist unter wesentlicher Mitwirkung des Wassers e standen.

b) Für alle **lebenden Wesen** ist das Wasser eine Grundbedingung d Existenz. Die Körper der Thiere und Pflanzen können ohne einen se erheblichen Wassergehalt (vergl. § 145) überhaupt nicht bestehen, no weniger die ihnen obliegenden Functionen erfüllen; sie verbrauchen fo während Wasser in grosser Menge, und folgerichtig bildet das Wasser f alle Geschöpfe einen unerlässlichen **Nahrungs**bestandtheil. — Für d **Pflanzen** gewinnt das Wasser nächstdem eine besondere Bedeutung no dadurch, dass es ein wesentliches Material auch für die Erzeugung der fest Pflanzensubstanz abgibt, welche, wie früher erwähnt (§ 128), eine gros Mannigfaltigkeit wasserstoffhaltiger Verbindungen umfasst.

Geschichtliches. Den Alten galt das Wasser als eines ihrer 4 „Element (Feuer, Wasser, Luft, Erde). — Künstliches Wasser, durch Verbrennen von Wass stoff (§ 123), wurde zuerst von Cavendish 1781 erhalten. — Die quantitati Zusammensetzung ward 1783 durch Lavoisier ermittelt; die Vereinigung v Wasserstoff und Sauerstoff nach bestimmten Volumverhältnissen constatirte Ga Lussac (1805).

umtauscht, so dass einerseits ein Salz der Kohlensäure: *Kohlensaures Baryum* CO_3Ba, andererseits das Hyperoxyd des Wasserstoffs entsteht, nach der Gleichung:

$$CO_3H_2 + \overset{II}{Ba}O_2 = CO_3\overset{II}{Ba} + H_2O_2.$$

Das entstandene Wasserstoffhyperoxyd bleibt in dem überschüssig angewandten Wasser gelöst und kann durch Abgiessen oder Filtriren von dem kohlensauren Baryum, welches einen unlöslichen Niederschlag bildet, getrennt werden. Aus der wässerigen Lösung des Wasserstoffhyperoxyds lässt sich durch vorsichtiges Eindunsten (am besten unter der Luftpumpe) der grösste Theil des Wassers entfernen, wonach die neue Verbindung nahezu wasserfrei hinterbleibt.

In kleinen Mengen entsteht übrigens Wasserstoffhyperoxyd noch bei sehr verschiedenen chemischen Vorgängen, bei denen *Wasser* betheiligt ist; so namentlich bei langsamen Oxydationen, wobei es oft gleichzeitig mit *Ozon* (§ 114) auftritt.

150. Eigenschaften. Unter der Luftpumpe soweit als möglich von Wasser befreit, stellt das Wasserstoffhyperoxyd eine farblose syrupdicke Flüssigkeit dar. Sie hat das specif. Gewicht 1,45, erstarrt erst unter — 30° C. und ist bei gewöhnlicher Temperatur nur wenig flüchtig, besitzt übrigens einen eigenthümlichen Geruch und bitterherben Geschmack. Mit Wasser in allen Verhältnissen mischbar.

Wasserstoffhyperoxyd ist eine der unbeständigsten Verbindungen: es zerfällt schon bei gewöhnlicher Temperatur allmählig, beim Erwärmen rasch und nicht selten unter Explosion in *Wasser* und freien *Sauerstoff*; in verdünnter wässriger Lösung ist die Verbindung beständiger. Da Sauerstoff im Momente des Ausscheidens aus einer Verbindung vorzugsweise geneigt ist, neue Verbindungen einzugehen (s. u.), so verhält sich das Wasserstoffhyperoxyd gegen oxydirbare Substanzen als kräftiges Oxydationsmittel. Es wirkt ungleich kräftiger als (gewöhnlicher) freier Sauerstoff, in vieler Beziehung dem *Ozon* ganz ähnlich: bleicht Farbstoffe, zerstört organische Gewebe, zerlegt dagegen nicht *Jodkalium* (§ 113).

Ein sehr sicheres Erkennungsmittel für kleine Mengen Wasserstoffhyperoxyd bietet die *Chromsäure*, indem nämlich die rothgelbe Lösung derselben in Berührung mit jenem alsbald eine tiefblaue Färbung annimmt (in Folge höherer Oxydation zu sogen. *Ueberchromsäure*).

Das Wasserstoffhyperoxyd ward 1818 von Thénard entdeckt und „oxydirtes Wasser" benannt. Eine praktische Verwendung hat dieser Stoff bis jetzt kaum gefunden; wäre die Darstellung minder umständlich und kostspielig, so würde er sich als Bleichmittel empfehlen.

Obschon die besprochene Verbindung an sich demnach von ziemlich untergeordneter Bedeutung, so lassen sich doch an gewisse Eigenthümlichkeiten des Wasserstoffhyperoxydes Betrachtungen anknüpfen, welche, weil von weit allgemeinerem Interesse, hier nicht übergangen werden dürfen. — Wir gedenken zunächst der

151. Zusammensetzung des Wasserstoffhyperoxyds. Die Analyse unserer Verbindung ergibt in 100 Gew. Th. 94,12 Sauerstoff und 5,88 Wasserstoff, oder auf 1 Gew. Th. *Wasserstoff* 16 Gew. Th. *Sauerstoff*. — Da diese Zahlen den Atomgewichten der Bestandtheile ohne weiteres entsprechen, so würde die Zusammensetzung am einfachsten durch die Formel HO auszu-

drücken sein, welche besagt, dass das Molecül der Verbindung nur 1 Atom von jedem Element enthalte. Da indess, wie wir wissen, das Wasserstoffhyperoxyd die Hälfte seines Sauerstoffs leicht abgibt, und da diese Hälfte niemals wohl weniger als ein volles Atom betragen kann (Bruchtheile von Atomen sind dem Begriff nach unmöglich), so ist es offenbar richtiger, in dem Molecül des Wasserstoffhyperoxyds 2 Atome Sauerstoff und mithin auch 2 Wasserstoffatome anzunehmen, also statt des einfachsten Ausdrucks HO die verdoppelte Formel H_2O_2 zu setzen.

152. Status nascendi. Wir haben oben die Erfahrung gemacht, dass der Sauerstoff im Momente des Ausscheidens aus einer Verbindung (z. B. aus Wasserstoffhyperoxyd) ungleich geneigter erscheint, wiederum Verbindungen einzugehen, als wenn er bereits im freien Zustande vorliegt. Dieser Satz gilt nicht für den Sauerstoff allein, sondern für sämmtliche Elemente. Im Momente des Austritts aus einer Verbindung oder wie man sich allgemein, wenn schon weniger exact ausdrückt: im „Entstehungsmomente" („in statu nascendi") erlangt jedes Element eine weit grössere Verbindungsfähigkeit, als sie ihm für gewöhnlich (d. h. im bereits freien Zustande) eigen ist.

Die gesteigerte Affinität „nascirender" Elemente erklärt sich unschwer in ähnlicher Weise, wie der Unterschied zwischen *Ozon* und gewöhnlichem *Sauerstoff* (§ 116). Die kleinsten isolirt denkbaren Theilchen eines freien Elements sind Molecüle, d. h. Gruppen fest an einander gebundener Atome. Die (beim Element selbstredend gleichartigen) Atome des Molecüls müssen getrennt werden, wenn sie sich mit Atomen anderweitiger Elemente vereinigen o. m. a. W. chemische Verbindungen eingehen sollen. Dieser zu überwindende Widerstand behemmt (bald mehr bald minder) den Eintritt jedes freien Elements in chemische Verbindung. — In dem Momente, wo ein Element aus einer Verbindung gelöst wird, streben die freiwerdenden Atome desselben, wiederum zu Molecülen zusammenzutreten. Ist kein weiterer Stoff zugegen, so entstehen wieder Molecüle gleichartiger Atome: das Element wird als solches in Freiheit gesetzt. Finden dagegen (durch Gegenwart eines anderweitigen Stoffs) die freiwerdenden, unter sich noch nicht verbundenen Atome alsbald Gelegenheit, sich fremden Atomen anzuschliessen, so geben sie dem im allgemeinen den Vorzug: es erfolgt chemische Vereinigung, und dies mit besonderer Leichtigkeit, weil jetzt der vorhin erwähnte Widerstand wegfällt. — In symbolischer Ausdrucksweise könnte man z. B. den [redacted]

153. **Contactwirkung.** In Berührung mit gewissen Substanzen endlich wird *Wasserstoffhyperoxyd* (in Wasser und freien Sauerstoff) zersetzt, ohne dass jene Stoffe dabei eine merkliche Veränderung erfahren. So wirken u. a. fein zertheiltes *Platin*, *Gold*, *Silber*, *Braunstein* etc. Die Ursache dieser Erscheinung ist noch nicht hinlänglich erklärt*). — Derartige, nicht ganz seltene Vorgänge, bei denen ein Stoff anscheinend durch seine blosse Gegenwart chemische Wirkungen veranlasst, ohne seinerseits dadurch verändert zu werden, hat man katalytische Erscheinungen oder Contactwirkungen genannt. Ueber die wahren Ursachen derselben vermag man sich vielfach noch nicht genügende Rechenschaft zu geben.

---

3. Stickstoff
(Nitrogenium).
N = 14.

154. **Eigenschaften.** Ein Vergleich der Verbrennungserscheinungen in Sauerstoff und gewöhnlicher Luft führte uns bereits (§ 91) zu dem Schluss, dass die letztere neben Sauerstoff noch einen anderen Bestandtheil enthalten müsse, welcher, an der Verbrennung nicht theilnehmend, den atmosphärischen Sauerstoff gewissermassen verdünnt und in seinen Eigenschaften abschwächt. Dieser zweite Bestandtheil der Luft führt den Namen *Stickstoff*. — Im reinen Zustande dargestellt, präsentirt sich der Stickstoff ebenfalls als farb-, geruch- und geschmackloses Gas, von Luft äusserlich nicht zu unterscheiden. Das lange für „permanent" gehaltene Gas ist neuerdings auch verflüssigt worden (unter einem Druck von 200 Atmosphären bei Abkühlung auf 100° unter Null). In Wasser löst sich das Stickgas noch spärlicher, als Sauerstoff oder Wasserstoff: 100 Volume Wasser absorbiren nur etwa $1\frac{1}{2}$ Volum desselben. — Die Gasdichte (§ 82) beträgt 14, und ist demnach der Stickstoff um ein geringes leichter als gewöhnliche Luft.

155. **Erkennungsmerkmale; Chemischer Charakter.** Brennende Körper erlöschen im Stickstoffgas augenblicklich; das Gas selbst ist unentzündlich. Aus diesem Verhalten geht hervor, dass der Stickstoff weder zum Sauerstoff, noch zu den Bestandtheilen brennbarer Stoffe eine merkliche Verwandtschaft besitzt. Seine Verwandtschaftsäusserungen sind in der That so gering, dass er sich nur ganz ausnahmsweise mit anderen Elementen direct vereinigt.

Stickstoffverbindungen können daher meist nur auf Umwegen erhalten werden und sind in der Regel wenig beständig. So z. B. die zahlreichen und wichtigen Oxydationsstufen des Stickstoffs. (Die atmosphärische Luft ist, wie wir alsbald sehen werden, keine chemische Verbindung, sondern nur ein

---

*) Sie zeigt augenscheinliche Analogie mit dem Verhalten des Braunsteins zu schmelzendem chlorsaurem Kalium (§ 105[4]).

Gemenge von Sauerstoff und Stickstoff.) Weit beständiger ist die dem Namen *Ammoniak* bekannte Verbindung des *Stickstoffs* mit *Wass* Stickstoffverbindungen der Metalle existiren nur ausnahmsweise.

156. Vorkommen. Stickstoff findet sich hauptsächlich in freie stande, als vorwiegender Gemengtheil der atmosphärischen Luft. Sein bindungen sind in der Natur verhältnissmässig weit kärglicher ver *Ammoniak* und gewisse Säuren des Stickstoffs (*Salpetersäure* z. B.) find in der Atmosphäre, im Boden und in den natürlichen Gewässern in zi allgemeiner, aber im ganzen nur sparsamer Verbreitung. Von hervorra Bedeutung sind ferner die mannigfachen Stickstoffverbindungen des Pfl und Thierkörpers, oder m. a. W. die stickstoffhaltigen organi Substanzen. (Hierher vornehmlich *Eiweiss* und alle eiweissartigen wozu im weiteren Sinne auch Haut, Haare, Knorpel, Muskelfleisch und reiche Pflanzensubstanzen.)

157. Darstellung. 1) aus atmosphärischer Luft. Die Is des freien Stickstoffs der Luft bietet keine Schwierigkeit, da wir eine Reihe von Stoffen kennen, welche sich mit Sauerstoff begierig verbinde Stickstoff dagegen unberührt lassen.

a) Leitet man atmosphärische Luft durch eine glühende Röhre, mit *Eisen-* oder *Kupfer*spänen locker gefüllt ist, so nimmt das Meta Sauerstoff auf, und der gasförmig verbleibende Stickstoff kann auf ge Weise aufgefangen werden.

Man bedient sich zu diesem Versuch einer ähnlichen Vorrichtung v Fig. 3 (S. 51) abgebildeten; nur wird die Flasche *a* mit Luft statt Sauers füllt, und die Röhre *e* muss genügend viel Eisen (oder besser Kupfer) en und genügend stark erhitzt werden, um der Luft sämmtlichen Sauerstoff zu entziehen. Man wird alsdann nur etwa $^4/_5$ des ursprünglichen Gasvol der Flasche *b* wiedererhalten; das Erlöschen eines brennenden Spans lässt d

[redacted]

perrten Glocke längere Zeit verweilen zu lassen, um der Luft sämmt- ı Sauerstoff zu entziehen. — Auch bei diesen Versuchen findet man ıweg, dass der restirende Stickstoff ungefähr $^4/_5$ des angewandten Luft- s beträgt.

3) Aus chemischen Verbindungen kann Stickstoff ebenfalls leicht einen Zustand gewonnen werden. — So wird z. B. dem *Ammoniak* NH_3 ı das Element *Chlor* sämmtlicher Wasserstoff entzogen, unter Bildung *Chlorwasserstoff**) und Freiwerden des *Stickstoffs*:

$$NH_3 + 3Cl = 3HCl + N.$$

Versuch: Eine einseitig geschlossene Röhre von etwa 60 cm Länge 2 cm Weite wird mit Chlorwasser (d. i. der wässrigen Lösung des rmigen Elements Chlor) vollständig gefüllt und unter Verschluss mit Daumen oder einem Papierscheibchen mit ihrer Mündung in eine Schale Salmiakgeist (wässriger Ammoniaklösung) eingeführt. Alsbald steigt specifisch leichtere) Ammoniaklösung empor, mischt sich mit dem ent- ıströmenden Chlorwasser, und unter Entfärbung der gelblichen Flüssigkeit ınt eine lebhafte Gasentwicklung von Stickstoff, welcher sich in dem en Theil der Röhre ansammelt**).

Da das Chlorwasser nur wenig Chlor gelöst enthält, so müsste man, um Stick- nach dieser Methode reichlicher zu gewinnen, gasförmiges Chlor in die Am- ıkflüssigkeit andauernd einleiten. Der Versuch ist jedoch nicht zu empfehlen, nter diesen Bedingungen leicht *Chlorstickstoff* (s. d.) entstehen und äusserst ırliche Explosionen veranlassen kann. Der vorstehend beschriebene Versuch ıllkommen gefahrlos.

158. **Die Bedeutung** dieses Elements für die Vorgänge in der Natur nicht sowohl begründet in seinem massenhaften Auftreten im freien Zu- le, als vielmehr in seinen höchst wichtigen, wenn auch relativ sparsamer ındenen Verbindungen. Stickstoffhaltige Verbindungen machen, wie wir ıen haben, einen wesentlichen Theil des Pflanzen- und Thierkörpers aus, stoffhaltige Verbindungen sind dem entsprechend ganz unerlässliche Be- ltheile der Nahrung lebender Wesen.

Anmerkung. Wie uns das Beispiel der Luft lehrt, kann freier Stick- in reichlicher Menge und ohne jeden Nachtheil eingeathmet werden; er eineswegs giftig, wie man aus seinem etwas unpassend gewählten Namen essen könnte. Reiner Stickstoff ist nur aus dem Grunde unathembar bewirkt den Tod durch Erstickung, weil er nicht im Stande ist, die un- ehrliche Wirkung des Sauerstoffs (§ 109[8]) zu ersetzen.

---

*) In Wirklichkeit tritt hierbei nicht *Chlorwasserstoff* als solcher auf, sondern lbe vereinigt sich alsbald mit noch unzersetztem Ammoniak zu *Chlorwasser- Ammoniak* (*Chlorammonium*) — ein für die vorstehende Betrachtung übrigens ısächlicher Vorgang.

**) Die Erscheinung zeigt sich frappanter, wenn man statt Chlorwasser Brom- er anwendet. Das dem Chlor sehr ähnliche Element *Brom* wirkt hierbei dem völlig entsprechend, löst sich aber reichlicher in Wasser und ertheilt dem- n eine tiefere Färbung.

Die atmosphärische Luft.

159. Bestandtheile. Die unseren Planeten umgebende **gasförmige Hülle**, die atmosphärische Luft, besteht der Hauptsache nach aus ***Stickstoff* und *Sauerstoff***. Daneben enthält sie stets Wasserdampf (§ 138 e), Kohlensäure und einige andere Substanzen. Sehen wir von diesen nur in verhältnissmässig geringer und wechselnder Menge vorhandenen Stoffen vorläufig ab, so finden wir zwischen den beiden Hauptbestandtheilen der Atmosphäre ein merkwürdig constantes Verhältniss, nämlich ungefähr 1 Raumtheil Sauerstoff auf 4 Raumtheile Stickstoff (vergl. die § 157 beschriebenen Versuche). Genauere Untersuchungen, welche an den verschiedensten Orten (im Freien) hierüber angestellt wurden, haben durchweg folgende Verhältnisszahlen ergeben:*)

79,1	Raumtheile	Stickstoff	76,9	Gew. Theile	Stickstoff
20,9	„	Sauerstoff	23,1	„ „	Sauerstoff
in 100,0	Raumtheilen Luft;		in 100,0	Gew. Theilen Luft.	

Ungeachtet des auffallend constanten Verhältnisses dieser Bestandtheile ist die Luft doch keine chemische Verbindung, sondern nur ein mechanisches Gemenge.

Beweise hierfür liegen in folgendem: 1) Bei jeder chemischen Vereinigung findet nach § 14 [3] eine Aenderung des Wärmezustandes statt. Man kann aber durch Vermischen von Sauerstoff und Stickstoff in dem angegebenen Verhältniss „künstliche Luft" mit allen Eigenschaften der natürlichen erhalten, ohne dass dabei die geringste Wärmeveränderung beobachtet wird.

2) Schüttelt man Luft mit *Wasser*, so findet man, dass Sauerstoff und Stickstoff nicht in dem Verhältniss absorbirt werden, in welchem sie in der Atmosphäre enthalten sind. Die von Wasser absorbirte Luft ist erheblich sauerstoffreicher als gewöhnliche**). Wäre Luft eine chemische Verbindung, so müsste sie mit unverändertem Verhältniss ihrer Bestandtheile durch Wasser aufgenommen werden.

raus sich ergibt, dass die gesammte Atmosphäre ungefähr 4 Trillionen Kilo ickstoff und 1¼ Trillionen Kilo Sauerstoff enthält.*)

161. Die Bedeutung der Luft ist vorzugsweise bedingt durch ihren halt an freiem *Sauerstoff* (vergl. § 108). Der chemisch sehr indifferente ickstoff bewirkt eine erhebliche Verdünnung des Sauerstoffs und damit eine r den gegenwärtigen Zustand der Erdoberfläche durchaus unerlässliche lderung seiner oxydirenden Eigenschaften. — Die ihrer Menge nach unterordneten Bestandtheile der Atmosphäre (*Wasserdampf*, *Kohlensäure*, *Ammo-k* u. s. w.) haben darum keineswegs eine geringfügige Bedeutung. Wir rden mit Rücksicht auf diese Verhältnisse in einem späteren Abschnitt chmals auf die atmosphärische Luft zurückkommen.

Geschichtliches. Früher wurde die Luft den 4 Elementen der Alten zuählt. Unter dem Namen „verdorbene Luft" war auch der Stickstoff seit lange annt. Die elementare Natur des Stickstoffs und die Zusammensetzung der osphärischen Luft wurde zuerst von Lavoisier festgestellt (1787). Die Consation der Luft — wie der als „permanent" erachteten Gase überhaupt — zur pfbaren Flüssigkeit (§ 45) ward zu Anfang 1878 fast gleichzeitig erreicht ch Cailletet in Paris und Pictet in Genf.

Verbindungen des Stickstoffs.

162. Stickstoff und Sauerstoff. Beide Elemente vereinigen sich bei ner Temperatur direct mit einander; dennoch kennt man nicht weniger 5 verschiedene Verbindungen, nämlich die Oxydationsstufen

Stickstoffoxydul	N_2O;
Stickstoffoxyd	N_2O_2 (oder einfacher NO);
Stickstofftrioxyd	N_2O_3;
Stickstoffperoxyd	N_2O_4 (oder einfacher NO_2);
Stickstoffpentoxyd	N_2O_5.

e diese Verbindungen können nur auf Umwegen erhalten werden und sind hr oder weniger unbeständig, insofern sie verhältnissmässig leicht unter ierstoffabgabe zerfallen.

1. *Stickstoffpentoxyd* N_2O_5
(*Salpetersäureanhydrid*).

163. Eine äusserst unbeständige Verbindung, welche nur schwierig darstellen ist und keine praktische Verwendung findet.

Darstellung: Bringt man *salpetersaures Silber* und *Chlorgas* (in völlig ckenem Zustand) zusammen, so erfolgt Zersetzung nach der Gleichung

$$\underset{\text{Salpetersaur. Silber}}{2NO_3Ag} + \underset{\text{Chlor}}{2Cl} = \underset{\text{Chlorsilber}}{2AgCl} + \underset{\text{Stickstoffpentoxyd}}{N_2O_5} + \underset{\text{Sauerstoff}}{O}$$

---

*) Obige Berechnung, welche von der Massenhaftigkeit der betr. Elemente ungefähres Bild gewähren soll, ist noch etwas zu niedrig gegriffen, da streng ommen das „Quecksilbermeer" wohl dem auf der Erdoberfläche lastenden Druck, ht aber der gesammten über der Erde befindlichen Masse der Atmosphäre stituirt werden kann.

Das neben freiem Sauerstoff auftretende Stickstoffpentoxyd ist in gelinder Wärme flüchtig und kann dadurch von dem entstandenen, nicht flüchtigen Chlorsilber getrennt, sodann aber durch Abkühlung in geeigneten Apparaten in fester Form erhalten werden.

Eigenschaften: Farblose Krystalle, welche schon bei 30° C. schmelzen; Siedepunkt 45° C. Darüber hinaus erhitzt, zersetzt sich die Verbindung, oft unter Explosion, nach der Gleichung

$$\underset{\textit{Stickstoffpentoxyd}}{N_2O_5} = \underset{\textit{Stickstoffperoxyd}}{N_2O_4} + \underset{\textit{Sauerstoff.}}{O}$$

Die gleiche Zersetzung erfolgt, nach längerem Aufbewahren, schon bei gewöhnlicher Temperatur.

In Berührung mit *Wasser* nimmt das *Stickstoffpentoxyd* unter starker Erwärmung die Elemente desselben auf:

$$N_2O_5 + H_2O = N_2O_6O_2 = 2NO_3H$$

und es entsteht eine Verbindung NO_3H von sauren Eigenschaften, welcher eigentlich die Bezeichnung „*Stickstoffsäure*" zukommen sollte, die aber herkömmlicherweise *Salpetersäure* benannt wird. — Denkt man sich umgekehrt aus der Salpetersäure die Elemente des Wassers hinweggenommen, so würde ein Rest von der Zusammensetzung des Stickstoffpentoxyds verbleiben: daher man letzteres auch *Salpetersäureanhydrid* (d. i. „des Wassers beraubte Salpetersäure") oder „*wasserfreie*" *Salpetersäure**) genannt hat.

In der That lässt sich eine solche Zersetzung herbeiführen, und Stickstoffpentoxyd auf diesem Wege erhalten, wenn man eine Substanz anwendet, welche die Elemente des Wassers noch begieriger aufnimmt, als jenes. Eine solche ist das *Phosphorpentoxyd* P_2O_5; dasselbe gibt, mit *Salpetersäure* vorsichtig destillirt: *Phosphorsäure* und *Salpetersäureanhydrid* (*Stickstoffpentoxyd*).

1ᵃ. *Salpetersäure* NO_3H.

164. Bildungsweise. Diese höchst wichtige Verbindung kann auf sehr verschiedene Weise gebildet werden: a) Aus *Stickstoffpentoxyd* und *Wasser*,

c) Wenn die langsame Oxydation (Verwesung § 109[2]) stickstoff-
ltiger organischer Substanzen bei Gegenwart gewisser Basen,
ischer Oxyde (oder auch kohlensaurer Salze) erfolgt, so geht ein Theil
s vorhandenen Stickstoffs allemal in Salpetersäure über. Freilich tritt
lpetersäure dabei niemals als solche auf, sondern es entstehen durch als-
ldige Wechselwirkung mit den genannten Metallverbindungen salpeter-
ure Salze. — Da es im Boden und namentlich in der Ackererde an
sen etc. nicht fehlt, so ist der daselbst stattfindende Verwesungsprocess
ets von der Bildung salpetersaurer Salze begleitet (vergl. auch w. u.).

165. Darstellung. Ausgangspunkt für die praktische Gewinnung der
lpetersäure sind allemal die salpetersauren Salze. Dieselben können durch
dere Säuren, namentlich durch solche von geringerer Flüchtigkeit in der
eise zersetzt werden, dass „freie" Salpetersäure abgeschieden wird. Ge-
hnlich zerlegt man *salpetersaures Kalium* oder *Natrium* (Kali- resp. Natron-
lpeter) durch *Schwefelsäure*. Die Zersetzung erfolgt in gelinder Wärme
ch folgender Gleichung:

$$\underset{\text{Salpetersaur. Kalium}}{NO_3K} + \underset{\text{Schwefelsäure}}{SO_4H_2} = \underset{\text{saures schwefelsaur. Kalium}}{SO_4HK} + \underset{\text{Salpetersäure}}{NO_3H}$$

e Schwefelsäure enthält 2 durch Metall vertretbare *Wasserstoff*atome*), von
nen nur 1 im vorliegenden Fall gegen *Kalium* ausgetauscht wird, so dass
mal Salpetersäure, andererseits ein Salz, welches neben dem Metall noch
asserstoff enthält, ein sogen. saures Salz: *saures schwefelsaures Kalium*
bildet wird.

Zur Anstellung des Versuchs bringt man annähernd gleiche Gewichtstheile
an berechne das genaue Verhältniss auf Grund obiger Gleichung!) in eine
iserne Retorte (wie Fig. 18, S. 91), umgibt den Bauch derselben, zum Zwecke
eichmässiger Erhitzung, in einer eisernen Schale mit trocknem Sand (Sandbad)
d erhitzt gelinde mittelst der Lampe. Da die Salpetersäure noch leichter als
asser siedet, so tritt sie hierbei in Form von Dämpfen auf, die sich theilweise
Hals der Retorte, vollständig in der durch Wasser abgekühlten gläsernen Vor-
ge zu flüssiger Salpetersäure verdichten.

Anmerkung: Bei der Darstellung der Salpetersäure beobachtet man, nament-
h zu Anfang und zu Ende der Operation das Auftreten rothgelber Dämpfe.
r Dampf der reinen Salpetersäure ist farblos; die gefärbten Dämpfe gehören
er anderweiten Oxydationsstufe des Stickstoffs an, welche durch eine theilweise
rsetzung der Salpetersäure in höherer Temperatur gebildet wird. Indem diese
mpfe von der verflüssigten Salpetersäure absorbirt werden, ertheilen sie gewöhn-
h auch dieser eine mehr oder minder gelbliche Färbung (s. auch w. u. „rauchende
lpetersäure").

166. Eigenschaften. Die Salpetersäure ist eine (im Zustand völliger
inheit) farblose, öfter schwach gelblich gefärbte (s. o.) Flüssigkeit von 1,52
ec. Gewicht, welche bei 86° C. siedet und bei — 50° fest wird. Auf die
ut gebracht, wirkt sie im höchsten Grade ätzend und zerstörend und
fordert daher grosse Vorsicht in der Handhabung. Schon bei gewöhnlicher
mperatur stösst die Salpetersäure an der Luft dicke, stehend sauer riechende
mpfwolken aus, sie „raucht" an der Luft.

---

*) Sie ist eine sogen. „zweibasische" Säure. (Näheres über diesen Begriff
unter dem Artikel „salpetersaure Salze".)

Die Erklärung dieser Erscheinung beruht in folgendem. Gleich dem Wasser, und noch leichter als dieses, verflüchtigt sich die Salpetersäure schon bei gewöhnlicher Temperatur; in vollkommen trockner Luft sind ihre Dämpfe nicht sichtbar; in der gewöhnlichen, stets mehr oder minder feuchten Luft dagegen werden sie sichtbar, weil eine neue Verbindung entsteht: nämlich eine Verbindung der *Salpetersäure* mit *Wasser*, welche weit weniger flüchtig ist, als die reine Säure und sich daher zu sichtbarem Bläschendampf (vergl. § 138c) condensirt.

167. Mit Wasser lässt sich die Salpetersäure in jedem Verhältniss mischen; die eintretende Erhitzung beweist indess, dass hierbei eine chemische Verbindung vor sich geht. Im reinen Zustand kann man eine Verbindung der Salpetersäure mit Wasser: ein Hydrat derselben (§ 139) erhalten, wenn man die mit Wasser stark verdünnte Säure so lange der Destillation unterwirft, bis der zu Anfang fortwährend steigende Siedepunkt schliesslich constant wird. Es verbleibt dann eine bei 121° siedende und unverändert destillirende Flüssigkeit von dem spec. Gewicht 1,414, deren Zusammensetzung durch die Formel $2NO_3H + 3H_2O$ ausgedrückt wird. Dieses Hydrat ist beständiger, als die Salpetersäure selbst, mit der es sonst in allen wesentlichen Eigenschaften übereinstimmt.

168. Zersetzbarkeit der Salpetersäure. Die reine Salpetersäure (im Gegensatz zu der mit Wasser verdünnten concentrirte Säure genannt) ist eine sehr unbeständige Verbindung. Schon bei wiederholtem Destilliren, ebenso im Sonnenlicht färbt sie sich gelb in Folge theilweiser Zersetzung zu *Stickstoffperoxyd* (NO_2), *Wasser* und freiem *Sauerstoff*;

$$2NO_3H = 2NO_2 + H_2O + O.$$

Vollständig geschieht diese Zersetzung, wenn man die Dämpfe der Salpetersäure durch eine glühende Röhre leitet.

169. Salpetersäure als Oxydationsmittel. Die Salpetersäure ist in hohem Grade geneigt, einen Theil ihres Sauerstoffs an oxydirbare Substanzen abzugeben. Die meisten Nichtmetalle: als *Schwefel*, *Phosphor*, *Kohle* werden

mpfe zu verbreiten, die sich daher fast bei jeder Oxydation mittelst peteraäure in lästiger Weise bemerklich machen.

Versuchsbeispiele: Um die energische Wirkung auf Metalle zu zeigen, giesse man *Kupfer*, *Eisen*, *Zinn*, (in Form von dünnem Blech, kleinen Nägeln, miol) mit möglichst concentrirter Salpetersäure. Das Zinn wird hierbei völlig erändert bleiben; erst auf Zusatz einiger Tropfen Wasser erfolgt Einwirkung äusserster Heftigkeit; nach Beendigung derselben erscheint die Flüssigkeit ig getrübt von dem entstandenen *Zinnhydroxyd*. — Eisen verhält sich ähnlich, t aber zuletzt eine klare, braune Auflösung, in Folge der Bildung von *salpeter-m Eisen*. — Kupfer liefert eine tiefblaue Lösung von *salpetersaurem Kupfer*. — hüte sich, die bei diesen Versuchen reichlich auftretenden rothen Dämpfe thmen!

170. Die meisten pfanzlichen und thierischen Stoffe werden durch oxydirende Wirkung der Salpetersäure zerstört, unter Auftreten der nten rothen Dämpfe. Die Einwirkung concentrirter Säure ist mitunter ftig, dass Feuererscheinung eintritt.

Beispiele: Erglühen thierischer Haare in dem Dampf erwärmter (am der sogen. rothen rauchenden) Salpetersäure. — *Terpentinöl* wird durch con-irte Salpetersäure, oder sicherer durch ein Gemisch gleicher Theile Salpeter- und Schwefelsäure, mit explosionsartiger Heftigkeit entzündet. — Taucht die Spitze eines glühenden Kohlenstäbchens in starke Salpetersäure, so t dasselbe nicht, sondern brennt im Gegentheil mit gesteigerter Lebhaftig- auf Kosten des in der Salpetersäure enthaltenen Sauerstoffs.

Verdünnte Salpetersäure wirkt weniger energisch, aber immerhin noch ig oxydirend. — Organische Farbstoffe, z. B. der sonst so beständige o, werden in Folge der Oxydation zerstört und mehr oder minder voll-ig entfärbt. Gewisse stickstoffhaltige Substanzen thierischen Ursprungs, Haut, Nägel, Wolle, Federn u. s. w. werden durch Salpetersäure lebhaft b gefärbt.

171. Im Gegensatz hierzu werden einige organische Stoffe durch Salpeter- nicht zerstört, sondern in der Weise verändert, dass Salpetersäure als solche, ein Reductionsprodukt derselben (meistens die Elementengruppe NO_2) in die nische Verbindung mit eintritt. Auf diese Weise entstehen die sogenannten ro-Verbindungen (Beispiele: *Nitroglycerin*, *Nitrocellulose* oder Schiessbaum-e), welche — da sie ein Sauerstoff leicht abgebendes Material gewissermassen ch bergen — sehr erhöhte Entzündlichkeit und explodirende Eigenschaften en.

172. **Rothe rauchende Salpetersäure** nennt man Salpetersäure, welche *stoffperoxyd* NO_2 (sogen. „Untersalpetersäure") aufgelöst enthält und in dieser Beimengung eine tief gelbrothe Farbe, sowie die Eigenschaft t, schon bei gewöhnlicher Temperatur rothe Dämpfe in reichlicher auszustossen. Diese rothe rauchende Salpetersäure, welche in besonders n Grade oxydirend und zerstörend wirkt, kann dadurch erhalten werden, man gasförmiges Stickstoffperoxyd (siehe dieses) durch die gewöhnliche ntrirte Salpetersäure absorbiren lässt. Es lässt sich jedoch — und ist der übliche Weg ihrer Darstellung — das oben beschriebene Ver- der Salpetersäuregewinnung leicht dahin abändern, dass man direct n Stickstoffperoxyd reiche Säure erhält. Dieser Fall tritt ein, wenn Molecül Schwefelsäure mehr als 1 Molecül salpetersaures Kalium zur ung kommt und schliesslich stärker erhitzt wird.

Das nach der Gleichung $SO_4H_2 + NO_3K = SO_4HK + NO_3H$ zu Anfang entstandene *saure schwefelsaure Kalium* vermag nämlich das noch darin enthaltene Wasserstoffatom ebenfalls gegen Metall auszutauschen und demgemäss ein weiteres Molecül *salpetersaures Kalium* zu zersetzen. Diese Einwirkung findet jedoch erst bei einer Temperatursteigerung statt, bei welcher *Salpetersäure* als solche nicht mehr bestehen kann, die daher sogleich zerfällt in *Stickstoffperoxyd*, *Wasser* und freien *Sauerstoff*:

$$2\,SO_4HK + 2\,NO_3K = 2\,SO_4K_2 + 2\,NO_2 + H_2O + O.$$

Das im zweiten (durch stärkeres Erhitzen einzuleitenden) Zersetzungsstadium in Form rother Dämpfe auftretende Stickstoffperoxyd löst sich in der zuerst übergegangenen Salpetersäure auf, und ertheilt ihr die Eigenschaften der rothen rauchenden Säure.

Durch gelindes Erhitzen der rauchenden Salpetersäure kann man das Stickstoffperoxyd vollständig austreiben, so dass reine, ungefärbte Salpetersäure zurückbleibt. — Beim allmähligen Verdünnen mit Wasser wird die rauchende Salpetersäure erst grün, dann blau und schliesslich farblos, eine Eigenthümlichkeit, die weiter unten erklärt werden soll.

173. Salpetersäure des Handels; Scheidewasser. Verwendung. Zum Zweck mannigfacher technischer Verwendung wird die Salpetersäure fabrikmässig im grossen Massstabe dargestellt, wobei man sich statt der zerbrechlichen Glasretorten mit Vortheil gusseiserner Destillirapparate bedient, da Eisen, wie erwähnt, von sehr concentrirter Säure nicht merklich angegriffen wird. Zur Verdichtung der Salpetersäuredämpfe lässt man dieselben eine Reihe mit einander verbundener grosser, zweihalsiger Flaschen von Steinzeug passiren. — Völlig concentrirte, insbesondere rauchende Salpetersäure wird hauptsächlich benutzt zur Gewinnung von Schiessbaumwolle und Nitroglycerin (Dynamit u. s. w.). Weit allgemeinere Anwendung findet eine mehr oder weniger verdünnte Säure; sie dient u. a. zum Beizen und zur Auflösung von Metallen, zum Aetzen der Kupferdruckplatten und lithographischen Steine etc. etc. Da die Salpetersäure *Kupfer*, *Silber* (wie überhaupt die grosse Mehrzahl der Metalle), nicht aber *Gold* und *Platin* auflöst, so wird sie zur [redacted]

$$\overset{I}{NO_3H} \qquad \overset{I}{NO_3K}$$

Salpetersäure — *salpetersaures Kalium.*

Ein zweiwerthiges Metall beansprucht hierbei natürlich 2 Molecüle Salpetersäure, indem sein Atom die Wasserstoffatome beider Molecüle vertritt und diese gewissermassen zusammenhält:

$$\begin{matrix} NO_3H \\ NO_3H \end{matrix} \qquad \left.\begin{matrix} NO_3 \\ NO_3 \end{matrix}\right\} \overset{II}{Ca} \text{ oder } (NO_3)_2Ca$$

Salpetersäure — *salpetersaures Calcium.*

Säuren, welche, wie die Salpetersäure, nur 1 durch Metall vertretbares Wasserstoffatom enthalten, werden monohydrische oder einbasische Säuren genannt. (Dass es auch mehrbasische Säuren gibt, erfuhren wir schon beiläufig an dem Beispiel der *Schwefelsäure*, § 165.)

175. Die Nitrate sind fast ohne Ausnahme in Wasser leicht löslich; übrigens, wie die Salpetersäure selbst, ziemlich leicht zersetzbar. In starker Hitze werden sie sämmtlich zerstört, wobei stets freier *Sauerstoff* (für sich oder im Gemenge mit einer niederen Oxydationsstufe des Stickstoffs) auftritt. Näheres hierüber folgt w. u.

Wegen ihrer Neigung, Sauerstoff abzugeben, wirken auch die Nitrate vielfach als kräftige Oxydationsmittel; insbesondere wird durch ihre Gegenwart die Verbrennung entzündbarer Stoffe ausnehmend beschleunigt.

Beispiele: Salpetersaure Salze (etwa *Kalisalpeter*), auf glühende Kohlen gestreut, bewirken eine sehr energische, von lebhaftem Geräusch und Funkensprühen begleitete Verbrennung („Verpuffung").

Erhitzt man Salpeter bis er schmilzt und anfängt Gas zu entwickeln, so entzünden sich Stückchen von *Kohle*, *Schwefel* und andere brennbare Substanzen, welche auf die Oberfläche des schmelzenden Salzes gebracht werden; namentlich Schwefel verbrennt dabei mit ausgezeichnetem Glanze. — Innige Gemische von Nitraten mit leicht brennbaren Stoffen entzünden sich beim Erhitzen rasch durch die ganze Masse, im abgeschlossenen Raum unter Explosion: so das gewöhnliche Schiesspulver, ein Gemenge von *Salpeter*, *Kohle* und *Schwefel*.

Bei Oxydation mittelst Nitraten entstehen in der Regel die höchsten Oxydationsstufen der betreffenden Elemente.

176. Reactionen der Salpetersäure und ihrer Salze. Reactionen einer Substanz (auch wohl: Reactionen „auf" eine Substanz) nennt man die zu ihrer Erkennung dienlichen (charakteristischen) Erscheinungen, welche eintreten, wenn die Substanz mit gewissen anderen Stoffen von bekannten Eigenschaften (Reagentien) zusammen gebracht wird. Empfindlich nennt man eine Reaction, wenn sie auch sehr kleine Mengen der in Frage stehenden Substanz noch mit Sicherheit anzeigt.

Als Reactionen auf freie Salpetersäure können benutzt werden: a) ihr Verhalten zu gewissen Metallen (Entwicklung gelbrother oder braunrother Dämpfe); b) ihr Entfärbungsvermögen für *Indigo* (eine Reaction, welche übrigens noch einigen anderen Stoffen zukommt und daher nicht unbedingt charakteristisch für Salpetersäure ist).

c) **Sehr charakteristisch und zugleich empfindlich ist folgende Reaction:** Die zu prüfende Flüssigkeit wird mit dem gleichen Volum *Schwefelsäure* gemischt und

(nach erfolgter Abkühlung!) mit einer Lösung von *Eisenvitriol* übergossen: an d Berührungsstelle der Flüssigkeiten entsteht eine tief braune Färbung (als Folg der Bildung von *Stickstoffoxyd*, s. w. u.)

Zur Erkennung salpetersaurer Salze kann ihr Verhalten zu brenne den Körpern (Verpuffung auf Kohlen) benutzt werden. Es zeigen ferner di Nitrate alle die oben erwähnten Reactionen der freien Salpetersäure, wen man, durch hinlänglichen Zusatz von *Schwefelsäure*, deren Entstehung veran lasst. (Ein salpetersaures Salz, mit Schwefelsäure vermischt, entfärbt Indig entwickelt mit metallischem Kupfer rothe Dämpfe u. s. w.)

177. Vorkommen und Bedeutung der Salpetersäure und ihre Salze. Salpetersäure als solche kommt in der Natur kaum vor, da sich fast allerorts basische Stoffe etc. vorfinden, mit denen sie alsbald Nitrat bildet. Die Entstehungsweise der letzteren ward bereits oben (§ 164^{c}) kurz angedeutet. Bei der Verwesung stickstoffhaltiger organischer Substanzen pflegt der Stickstoff zunächst in Form einer *Wasserstoff*verbindung: als *Ammoniak* NH_3 aufzutreten, welche aber bei Gegenwart von Basen durch den atmosphärischen Sauerstoff rasch zu *Salpetersäure* oxydirt wird; letztere erscheint dabei niemals als solche, sondern bildet eben mit den vorhandenen Basen Nitrate.

Auch *Salpetersäure* und *Ammoniak* können in der Weise auf einander einwirken, dass eine eigenthümliche salzartige Verbindung (*salpetersaures Ammoniak*) gebildet wird, zu deren Entstehung daher in der Natur vielfach Veranlassung vorliegt. Der nie fehlende Ammoniakgehalt der Luft z. B. bewirkt, dass man daselbst nicht sowohl freie *Salpetersäure*, als vielmehr *salpetersaures Ammoniak* (in beiläufig sehr kleiner Menge — § 164^{b}) vorfindet.

Salpetersaure Salze, insbesondere *Kalium-*, *Natrium-* und *Calciumnitrat*, bilden sich, den angegebenen Verhältnissen entsprechend, fast in jeder Ackererde. Lockere, poröse Beschaffenheit derselben und Reichthum an stickstoffhaltigen organischen Substanzen („humosen" Bestandtheilen) begünstigt ihre Entstehung. Wegen ihrer grossen Löslichkeit in Wasser werden jedoch

Die Aufnahme salpetersaurer Salze aus dem Boden ist für die Pflanzen grösster Bedeutung, da die Nitrate das hauptsächlichste Material liefern lie Erzeugung der stickstoffhaltigen organischen Verbindungen des Pflanzen-)ers. Die Nitrate gehören daher zu den wichtigsten Nährstoffen der nze. Auf stickstoffarmem Boden wirken salpetersaure Salze (z. B. Chili- eter) als äusserst kräftige Düngemittel*). Ihre grosse Löslichkeit und Gefahr des Ausgewaschenwerdens, bevor sie zur Wirkung gelangen, macht gens gewisse Vorsichtsmassregeln in der Anwendung nöthig.

2. *Stickstoffoxydul* N_2O
(*Stickoxydul*).

179. Darstellung. a) Bringt man gewisse Metalle, am besten *Zink*, mit r verdünnter *Salpetersäure* zusammen, so beobachtet man, statt rother ipfe. die Entwicklung eines farblosen Gases, welches der Hauptsache h aus Stickstoffoxydul besteht. Es ist indess schwierig, auf diese Weise Verbindung ganz rein zu gewinnen.

b) Weit bequemer und rein erhält man dieselbe durch gelindes Erhitzen *salpetersaurem Ammoniak* in einer Glasretorte. Das salpetersaure Am- iak NO_3H, NH_3 (welches, wie Name und Formel besagen, als eine Ver- lung von Salpetersäure mit Ammoniak NH_3 aufgefasst werden kann), zer- ; beim Erhitzen geradauf in *Wasser* und *Stickoxydul*:

$$NO_3H, NH_3 = 2H_2O + N_2O.$$

Man bedient sich des Fig. 4 (S. 61) abgebildeten Apparats und fängt das über lauwarmem Wasser auf. Der Versuch erfordert einige Vorsicht, da en das Ende die Gasentwicklung leicht zu stürmisch wird, und selbst Explo- en eintreten können. Man vermeidet dies, und erzielt eine gleichmässigere entwicklung, wenn man dem salpetersauren Ammoniak etwas Sand zusetzt.

180. Eigenschaften. Farbloses Gas von schwach süsslichem Geruch Geschmack. Gasdichte = 22, daher schwerer als Luft (um wieviel?). tes Wasser absorbirt annähernd sein gleiches Volum des Gases, warmes ; weniger (daher man das Gas am besten über warmem Wasser auf- t). Für sich kann das Stickstoffoxydul durch Anwendung von Druck und le verflüssigt werden; seine Condensation erfolgt bei 0° C. unter einem ck von 30 Atmosphären. Die so erhaltene Flüssigkeit siedet schon bei unter Null und erzeugt durch rasche Verdunstung an der Luft so grosse e, dass ein Theil des Stickoxyduls feste Form annimmt. Wird durch endung einer Luftpumpe die Verdunstung so weit als möglich beschleunigt, isst sich der enorme Kältegrad von — 140° C. erzielen.

181. Ein glimmender Span entflammt in Stickoxydul fast mit derselben haftigkeit, wie im Sauerstoffgas. *Phosphor* und *Schwefel* verbrennen darin

---

*) Der natürliche Stickstoffgehalt des Bodens — einschliesslich der relativ ien Beiträge, welche die atmosphärischen Niederschläge ihm liefern — ist nur eltenen Fällen so reichlich bemessen, dass stickstoffhaltige Düngung voll- nen überflüssig erschiene.

mit ähnlich gesteigerter Lichtentwicklung. Dies Verhalten beweist, dass d Elemente im Stickoxydul nicht sehr fest mit einander verbunden sind. D Temperatur eines brennenden Körpers genügt, die Zersetzung herbeizuführe der freiwerdende Sauerstoff aber steigert die Lebhaftigkeit der Verbrennun da das Stickoxydul in gleichem Raum weit mehr Sauerstoff enthält, als d atmosphärische Luft.

Leitet man Stickoxydul durch eine glühende Röhre, so zerfällt es gerad in seine Bestandtheile, und man erhält statt der ursprünglichen Verbindung ei Gemenge von Sauerstoff und Stickstoff, welches sich von gewöhnlicher Luft n durch den grösseren Reichthum an Sauerstoff unterscheidet. (Aufgabe: Ma berechne den Sauerstoffgehalt eines solchen Gemenges nach Gewichts- und Volum procenten). — Das Metall *Kalium* vermag dem Stickoxydul schon in gelind Wärme den Sauerstoff vollständig zu entziehen, unter Hinterlassung von reinen *Stickstoff*.

182. Die leichte Zersetzbarkeit des Stickoxyduls äussert sich auch darin, dass dieses Gas, ähnlich wie Sauerstoff oder Luft (und wegen des grösseren Sauerstoffgehalts selbst energischer als Luft), den Athmungsprocess zu unterhalten vermag. Fortgesetzte Einathmung bewirkt einen angenehm rausch-artigen Zustand, später Empfindungs- und Bewusstlosigkeit, ohne üble Nach-wirkungen zu hinterlassen. Auf diese Eigenschaften bezieht sich die Be-nennung Lach- oder Lustgas, sowie dessen Verwendung an Stelle von Chloroform bei chirurgischen und namentlich zahnärztlichen Operationen.

3. Stickstoffoxyd NO
(*Stickoxyd*).

183. Darstellung. Bei der Einwirkung der *Salpetersäure* auf Metalle können, wie wir § 169 gesehen haben, sehr verschiedene Reductionspro-dukte der Salpetersäure entstehen. Unter den gewöhnlichen Verhältnissen, [redacted]

theil *Salpetersäure*, unter Bildung von *salpetersaurem Kupfer* (und nochmaliger *Wasser*), nach der Gleichung

$$CuO + 2NO_3H = (NO_3)_2\overset{II}{Cu} + H_2O;$$

er den obigen Mengenverhältnissen entsprechend:

$$3CuO + 6NO_3H = 3(NO_3)_2Cu + 3H_2O.$$

184. Erweiterte Betrachtungen über die Einwirkung der Metalle auf Salpetersäure. Es erscheint nach dem obigen das Verhalten der *Salpetersäure* gegen Metalle ganz anders, als das der meisten übrigen Säuren, welche (wie wir an dem Beispiel der *Schwefelsäure* gesehen haben) unter diesen Umständen *Wasserstoff* entwickeln: indem einfach Metall an Stelle von Wasserstoff in die Verbindung eintritt, ohne dass die Säure selbst eine weitergehende Zersetzung erfährt. Diese scheinbar befremdliche Ausnahmestellung der Salpetersäure erklärt sich sehr einfach durch die Thatsache, dass bei Gegenwart von viel Salpetersäure freier Wasserstoff überhaupt nicht auftreten kann. Im Momente des Freiwerdens, im Status nascendi (§ 152) ist dies Element, wie alle übrigen, besonders befähigt neue Verbindungen einzugehen. Nascirender *Wasserstoff* verbindet sich ausserordentlich leicht mit *Sauerstoff* und wirkt daher als kräftiges Reductionsmittel. Sollte daher bei der Einwirkung eines Metalles auf Salpetersäure wirklich zunächst Wasserstoff ausgeschieden werden (etwa nach der Gleichung $2NO_3H + \overset{II}{Cu} = (NO_3)_2\overset{II}{Cu} + H_2$), so würde dieser Wasserstoff doch nicht zur Wahrnehmung gelangen: er müsste vielmehr schon im Momente des Freiwerdens durch die überschüssig vorhandene Salpetersäure zu *Wasser* oxydirt, diese selbst aber zu *Stickoxyd* reducirt werden:

$$2NO_3H + 6H = 3H_2O + H_2O + 2NO \quad (3).$$

Die Wirkung, welche wir in Gleichung (2) des vorigen Paragraphen dem *Kupfer* zuschrieben, würde demnach in Gleichung (3) ganz entsprechend verlaufen, nur dass an Stelle von 3 Atomen des zweiwerthigen Metalls *Kupfer* jetzt 6 Atome des einwerthigen *Wasserstoffs* die Reduction der Salpetersäure besorgen. Um aber diese Quantität Wasserstoff aus Salpetersäure und Kupfer zu beschaffen, würden offenbar weiterhin 6 Molecüle Salpetersäure, sowie 3 Atome Kupfer erforderlich sein, denn

$$6NO_3H + 3\overset{II}{Cu} = 3(NO_3)_2\overset{II}{Cu} + 6H.$$

Da nun nach Gleichung (3) 6 Atome Wasserstoff durch 2 Molecüle Salpetersäure oxydirt werden, so würde der Gesammtprocess verlaufen nach der Gleichung

$$8NO_3H + 3Cu = 3(NO_3)_2Cu + 3H_2O + H_2O + 2NO,$$

welche mit der früheren (1) genau übereinstimmt. — Es wird daher an den thatsächlichen Verhältnissen durchaus nichts geändert, mag man nun annehmen, dass das Metall selbst, oder der dadurch verdrängte Wasserstoff die Reduction der Salpetersäure bewirkt.

185. Die Annahme, dass die Metalle zunächst den *Wasserstoff* der Salpetersäure verdrängen, bietet den Vortheil, dass sie die Entstehung salpetersaurer und schwefelsaurer Salze z. B. in ganz analoger Weise erklärt; sie findet aber auch eine wichtige Stütze durch folgende Erfahrungen: 1) Wenn man einem Gemisch von *Zink* und *Schwefelsäure*, welches lebhaft Wasserstoff entwickelt, *Salpetersäure* zusetzt, so gelingt es, die Gasentwicklung vollständig zu unterdrücken, obschon das Metall fortfährt sich aufzulösen. Der aus seiner Verbindung verdrängte Wasserstoff wird jetzt thatsächlich verbraucht, um die Salpetersäure zu reduciren. Und zwar ist die Reduction unter diesen Verhältnissen die denkbar vollständigste, indem die Salpetersäure sämmtlichen Sauerstoff an den Wasserstoff abgibt: so dass freier *Stickstoff* erübrigen würde, wenn dieses Element nicht die Fähigkeit besässe, sich im Entstehungsmomente ebenfalls mit *Wasserstoff* zu vereinigen. Nach einiger Zeit findet man sämmtlichen Stickstoff der Salpetersäure in die Wasserstoffverbindung NH_3 (*Ammoniak*) umgewandelt, welche (neben *schwefelsaurem Zink*) in der Flüssigkeit leicht nachgewiesen werden kann. Die Wirkung des in reich-

licher Menge nascirenden *Wasserstoffs* auf verhältnissmässig wenig *Salpetersäure* erläutert sich demnach durch folgende Gleichung:

$$NO_3H + 8H = 3H_2O + NH_3.$$

2) Aber auch ohne Anwendung von Schwefelsäure kann man etwas ganz ähnliches beobachten. Bringt man *Zink* (also eins derjenigen Metalle, welche vorzugsweise befähigt sind, den Wasserstoff der Säuren zu verdrängen) mit sehr verdünnter *Salpetersäure* zusammen, so erfolgt eine nur schwache Gasentwicklung (von *Stickoxydul* und etwas *Stickoxyd*), während sich in der Flüssigkeit reichliche Mengen von *Ammoniak* bilden. Die Entstehung von Ammoniak auch unter diesen Verhältnissen beweisst unwiderleglich, dass auch hier nascirender *Wasserstoff* vorhanden sein musste, dass also m. a. W. die Metalle aus Salpetersäure so gut wie aus anderen Säuren den Wasserstoff verdrängen, der nur desshalb nicht zur Wahrnehmung gelangt, weil er schon im Momente seiner Abscheidung neue Verbindungen wieder eingeht. —

186. Findet also der nascirende Wasserstoff verhältnissmässig nur wenig Salpetersäure vor (wie bei Anwendung sehr verdünnter Säure), so vereinigt er sich nicht allein mit *Sauerstoff*, sondern theilweise auch mit *Stickstoff*, die Reduction ist alsdann eine sehr vollständige. — Bei reichlich gebotener Salpetersäure (d. i. bei Anwendung concentrirterer Säure) gibt der nascirende Wasserstoff dem *Sauerstoff* allein den Vorzug, da er zu diesem stärkere Verwandtschaft besitzt: es entsteht nur *Wasser* aber kein *Ammoniak*. Auch braucht die reichlich vorhandene Salpetersäure ihren Sauerstoff nicht vollständig herzugeben, um das Bedürfniss des freiwerdenden Wasserstoffs zu befriedigen: die Reduction geht nur bis zur Bildung von *Stickstoffoxyd*; ja sie kann bei der Bildung von *Trioxyd* und *Peroxyd* stehen bleiben, welche thatsächlich (in Form von rothen Dämpfen) immer auftreten, wenn man sehr concentrirte Salpetersäure verwendet, wobei sich die reducirende Wirkung des Wasserstoffs auf einen sehr grossen Ueberschuss von Salpetersäure vertheilen muss.

---

187. Eigenschaften des Stickstoffoxyds. Farbloses Gas, von allen anderen dadurch zu unterscheiden, dass es, mit Luft in Berührung, sofort rothe Dämpfe bildet. (Es beruht das auf einer directen Aufnahme von *Sauerstoff*: die rothen Dämpfe gehören höheren Oxydationsstufen des Stickstoffs an und bestehen je nach Umständen überwiegend aus *Stickstofftrioxyd* oder aus *Stickstoffperoxyd*.) Das Stickoxydgas besitzt die Gasdichte 15,

189. Für den Athmungsprocess kann das Gas schon um desshalb nicht
[illegible]glich sein, weil es, mit Luft in Berührung, sich sofort höher oxydirt und
[illegible]e erwähnten rothen Dämpfe von giftiger, erstickender Wirkung bildet.

190. Eine wässrige Lösung von *Eisenvitriol* (*schwefelsaur. Eisen*) absorbirt
[illegible]ckoxyd leicht und färbt sich damit tief braun; durch Erhitzen der Flüssigkeit
[illegible] alles Gas unverändert wiedergewonnen werden. Man benutzt dies Verhalten,
[illegible] Stickoxyd von anderen Gasen zu trennen. — Auch erklärt sich dadurch die
176 erwähnte Reaction der Salpetersäure. Die zu höherer Oxydation sehr ge-
[illegible]gte Eisenverbindung entzieht der Salpetersäure soviel Sauerstoff, dass Stickoxyd
[illegible]g bleibt, welches dem (überschüssig vorhandenen) Eisenvitriol die braune
[illegible]bung ertheilt.

Auch *Salpetersäure* löst Stickoxyd reichlich und färbt sich damit, je nach ihrer
[illegible]centration: gelbroth, grün oder blau. Diese Farben entsprechen denjenigen,
[illegible]che die rothe rauchende Säure beim Verdünnen mit Wasser annimmt (§ 172),
[illegible] wird die gemeinsame Ursache w. u. sich aufklären.

191. Gleich dem Stickstoffoxydul ist das Stickstoffoxyd eine indifferente
[illegible]bindung, die in Berührung mit *Wasser* keinerlei saure Eigenschaften an-
[illegible]mt. Die mehrfach erwähnten rothen Dämpfe, welche das Stickoxyd an
Luft bildet, haben dagegen die Eigenschaften säurebildender Oxyde, und
durch erklärt es sich, dass Stickoxyd in gleichzeitiger Berührung mit
[illegible]t und Wasser, letzterem eine stark saure Reaction ertheilt.

Sehr schön lässt sich dies durch folgenden Versuch zeigen: Fängt man
kleine Menge reines (gewaschenes) Stickoxydgas in einem mit blauer Lack-
lösung ganz angefüllten Cylinder auf, so nimmt man keinerlei Farbenwechsel
[illegible]. Hebt man jetzt den Cylinder so weit aus der Sperrflüssigkeit, dass einige
[illegible]tblasen eindringen, so beobachtet man das Auftreten rother Dämpfe, die aber
[illegible] wieder verschwinden, während die Lackmuslösung sich röthet.

4. *Stickstofftrioxyd* N_2O_3
(*Salpetrigsäureanhydrid*).

192. **Darstellung:** a) Durch Oxydation des *Stickoxyds*. In Berüh-
[illegible] mit Sauerstoff oder Luft nimmt das Stickoxyd sogleich Sauerstoff auf,
[illegible]r Bildung gelbrother Dämpfe (§ 187), welche ein Gemenge von *Stickstoff-*
[illegible]yd und *Stickstoffperoxyd* sind:

$$\underset{\text{Stickoxyd}}{NO} + \underset{\text{Sauerstoff}}{O} = \underset{\text{Peroxyd}}{NO_2}; \qquad \underset{\text{Stickoxyd}}{2NO} + \underset{\text{Sauerstoff}}{O} = \underset{\text{Trioxyd}}{N_2O_3}.$$

[illegible]ht man Stickoxyd mit wenig Sauerstoff, so bildet sich hauptsächlich
Trioxyd.

Man erhält die Verbindung in reinerem Zustand, wenn man das aus Trioxyd,
[illegible]g Peroxyd und unverändertem Stickoxyd bestehende Gasgemenge durch eine
[illegible]ch erhitzte Röhre treibt, wobei sich die beiden letzten Substanzen geradauf
[illegible]rioxyd vereinigen:

$$NO_2 + NO = N_2O_3.$$

[illegible]h Anwendung starker Kälte lässt sich das Trioxyd verflüssigen und dadurch
[illegible]em etwa noch vorhandenen, weit weniger verdichtbaren, Stickoxyd trennen.

b) Durch Reduction der *Salpetersäure*. Bei Einwirkung von Metallen,
auch anderer oxydirbarer Substanzen auf concentrirtere Salpeter-
[illegible] wird diese nur unvollständig reducirt (§ 186) und man beobachtet
liche Entwicklung rother Dämpfe, welche Stickstofftrioxyd und Peroxyd

in wechselndem Verhältniss enthalten. Ein an Trioxyd besonders reiches Gasgemenge gewinnt man durch Erwärmen von Salpetersäure mit *Stärke*, *Zucker*, oder am besten mit *Arsentrioxyd* („weissem Arsenik"). In stark abgekühlten Gefässen verdichten sich die Dämpfe zu einer dunkelblauen Flüssigkeit, welche freilich neben Trioxyd stets noch etwas Peroxyd enthält.

Lässt man den Dampf dieser Flüssigkeit, mit *Stickoxydgas* gemengt, durch ein erwärmtes Rohr gehen, so wird auch das Peroxyd, wie oben erörtert, in Trioxyd verwandelt, und man kann durch abermalige Abkühlung letzteres ganz rein erhalten.

193. Eigenschaften. Das durch starke Abkühlung verdichtete Stickstofftrioxyd ist eine indigoblaue Flüssigkeit, welche schon bei — 2° C. siedet, unter Verbreitung gelbrother Dämpfe von höchst unangenehmem Geruch und ätzend giftiger Wirkung. Bei gewöhnlicher Temperatur ist demnach die Verbindung gasförmig.

Reines Trioxyd-Gas scheint indess nur bei ziemlich hohen Temperaturen bestehen (wie entstehen) zu können, da man beim Verdunsten der blauen Flüssigkeit schon eine theilweise Zerlegung in Stickstoffoxyd und Peroxyd wahrnimmt. (Dem entspricht auch die allgemeine Erfahrung, dass man weder durch Reduction der Salpetersäure, noch durch Oxydation des Stickoxyds reines Trioxyd direct gewinnen kann, sondern dasselbe stets im Gemenge mit Peroxyd erhält.)

4ª. Salpetrige Säure NO_2H.

194. Das Stickstofftrioxyd, auch *Salpetrigsäureanhydrid* genannt, gehört, gleich dem Pentoxyd, zu den säurebildenden Oxyden; die entsprechende Säure heisst *salpetrige Säure*, ist aber im reinen Zustande kaum bekannt, weil sehr wenig beständig.

Stickstofftrioxyd löst sich in eiskaltemWasser zu einer schön blauen Flüssigkeit, welche als salpetrige Säure (mit überschüssigem Wasser) angesehen werden muss:

$$\underset{\text{Stickstofftrioxyd}}{N_2O_3} + \underset{\text{Wasser}}{H_2O} = N_2O_4H_2 = \underset{\text{salpetrige Säure}}{2NO_2H}.$$

Die einigermassen concentrirte Lösung der salpetrigen Säure zersetzt sich schon bei gewöhnlicher Temperatur, unter Bildung von *Salpetersäure*, *Wasser* und gas-

[redacted]

Stärke oder weissem Arsenik (§ 192 b) entwickelten rothen Dämpfe in eine Lösung von Kaliumhydroxyd einleitet:

$$\underset{\textit{Salpetrigsäure-Anhydrid}}{N_2O_3} + \underset{\textit{Kaliumhydroxyd}}{2KHO} = \underset{\textit{salpetrigsaur. Kalium}}{2NO_2K} + \underset{\textit{Wasser.}}{H_2O}$$

Gleichzeitige Bildung von salpetersaurem Salz kann hierbei nicht vermieden werden.

b) Durch Reduction salpetersaurer Salze. Die salpetersauren Salze werden in der Hitze sämmtlich zersetzt; einige, z. B. *Kaliumnitrat*, entwickeln dabei zunächst Sauerstoff, indem sie in Nitrite übergehen:

$$NO_3K = NO_2K + O.$$

Diese Zersetzung wird begünstigt durch die Gegenwart gewisser Metalle, welche (wie z. B. *Blei*) beim Zusammenschmelzen mit Salpeter den ausgeschiedenen Sauerstoff aufnehmen: $NO_3K + Pb = NO_2K + PbO$. — Wässrige Lösungen salpetersaurer Salze werden durch leicht oxydirbare Metalle (*Zink*) oft schon bei gewöhnlicher Temperatur zu salpetrigsaurem Salz reducirt.

c) Eine salzartige Verbindung der salpetrigen Säure mit Ammoniak (*salpetrigsaures Ammoniak*) kann auf sehr mannigfaltige Weise gebildet werden. Sie entsteht, freilich in sehr geringer Menge, beim Verbrennen von *Wasserstoffgas* an der Luft, indem ein Theil des sich oxydirenden Wasserstoffs zugleich Stickstoff aufnimmt:

$$\underset{\textit{Wasserstoff}}{H_4} + \underset{\textit{Sauerstoff}}{O_2} + \underset{\textit{Stickstoff}}{N_2} = \underset{\textit{salpetrigsaur. Ammoniak}}{NO_2H, NH_3}$$

Auch bereits fertiges Wasser scheint mit dem Stickstoff der Luft geradauf zu dieser Verbindung zusammentreten zu können, da man Spuren derselben beim Verdunsten des Wassers und in ähnlichen Fällen beobachtet. — Oxydirbare Wasserstoffverbindungen liefern (bei rascher wie langsamer Oxydation) sehr allgemein kleine Mengen salpetrigsauren Ammoniaks.

196. Eigenschaften. Die salpetrigsauren Salze sind wesentlich beständiger als die Säure selbst, aber immerhin leicht zersetzbar. Mit einer stärkeren Säure (Schwefelsäure, Salpetersäure etc.) zusammengebracht, entwickeln sie reichlich *Stickoxydgas*, da die ausscheidende salpetrige Säure sich sobald zersetzt (§ 194). — Gegen oxydirbare Stoffe verhalten sich die Nitrite im allgemeinen wie die Nitrate: sie verpuffen auf Kohlen, zerstören (bei Gegenwart starker Säuren) den Indigofarbstoff, oxydiren und färben den Eisenvitriol (§ 190). — In Berührung mit kräftigeren Oxydationsmitteln nehmen dagegen die Nitrite ihrerseits noch Sauerstoff auf und werden in Nitrate übergeführt.

Dies geschieht z. B. durch *Uebermangansäure*, deren tief rothe Farbe dabei bald verschwindet, in Folge einer Reduction zu farblosen Mangansalzen. — Ein weiteres Unterscheidungsmerkmal salpetersaurer und salpetrigsaurer Salze bietet Jodkalium mit Stärkekleister, insofern die Nitrite (nicht die Nitrate) im Stand sind, das Jodkalium zu zersetzen und Blaufärbung der Stärke hervorzurufen. (Vergl. § 113.)

197. Vorkommen und Bedeutung. Gemäss der in § 195c erörterten Thatsachen werden kleine Mengen salpetrigsaurer Salze in der Natur fortwährend gebildet; man findet *salpetrigsaures Ammoniak* (neben salpetersaurem) spurenweise in der Atmosphäre und in den atmosphärischen Niederschlägen. So geringfügig dies Vorkommen erscheinen mag, so darf die Bedeutung gedachter Vorgänge doch keineswegs unterschätzt werden. Sie tragen immerhin dazu bei, dass ein Theil des sonst so indifferenten Stickstoffs der Luft in chemische Verbindung übergeführt und damit dem Haushalt der Natur dienstbar gemacht wird. Namentlich ist kein Zweifel, dass diese, wenn auch sparsam vorhandenen Stickstoffverbindungen der Ernährung der Pflanzen zu gute kommen, für welche der enorme Vorrath an freiem atmosphärischen Stickstoff erfahrungsmässig ganz unwirksam ist.

Die bei der Verwesung stickstoffhaltiger organischer Substanzen entstehen salpetersauren Salze (§ 177) sind meistens auch von salpetrigsauren beglei Man hat sogar Grund anzunehmen, dass hier der Bildung von Nitraten die Nitriten allemal erst vorausgeht. Salpetrigsaure Salze finden sich demnach häu im Boden, wie in den natürlichen Gewässern; meist freilich nur spurenweise, sie sich bald in Nitrate umwandeln. — Die natürliche Bedeutung der salpetri sauren Salze fällt hiernach im wesentlichen mit der der salpetersauren (§ 17 zusammen.

5. *Stickstoffperoxyd*

$N_2O_4 = 2\text{mal } NO_2$.

198. Bildungsweise und Darstellung: a) Durch Oxydation de *Stickoxyds.* Die rothen Dämpfe, welche entstehen, wenn Stickoxyd mit einem Ueberschuss von Sauerstoff oder Luft zusammenkommt, sind hauptsächlic *Stickstoffperoxyd.* (Vergl. § 192.)

b) Durch Zersetzung der Salpetersäure. — *Salpetersäureanhydrid* zerfäl schon in mässiger Wärme in *Stickstoffperoxyd* und freien *Sauerstoff* (§ 169

$$N_2O_5 = 2NO_2 + O.$$

Aehnlich zerlegt sich die *Salpetersäure* in etwas stärkerer Hitze nach de Gleichung:

$$2NO_3H = 2NO_2 + O + H_2O \quad . \; . \; . \; . \; (\S\ 168$$

Bewirkt man die Zersetzung von Nitraten durch stärkere Säuren (ode saure Salze) bei verhältnissmässig hoher Temperatur, so wird ein Theil de entstehenden Salpetersäure in obiger Weise zerstört, und man erhält ein G menge von Salpetersäure und *Stickstoffperoxyd*: die rothe rauchende Salpete säure (§ 172). Durch behutsames Erwärmen rother Salpetersäure kann da flüchtigere Peroxyd ausgetrieben und als gelbrother Dampf oder, bei hi länglicher Abkühlung, in flüssiger Form gewonnen werden.

Die aus concentrirter Salpetersäure in Berührung mit Metallen, oder bes mit Stärke, weissem Arsenik etc. sich entwickelnden Dämpfe (§192b) enthalt [redacted]

Aggregatzustände fortsetzt. Bei —20° C. bildet das Stickstoffperoxyd eine farblose Krystallmasse, welche bei —12° schmilzt. Die zunächst farblose Flüssigkeit wird mit zunehmender Wärme erst hell- dann dunkler gelb, bei +15° C. tief orangeroth. Sie siedet bei 26°, und ihr anfangs rothgelber Dampf erscheint in höherer Temperatur immer mehr braunroth (zuletzt beinahe schwarz) gefärbt. Bei allmähliger Abkühlung treten die Farbenübergänge in umgekehrter Reihenfolge auf.

Auch die Dampfdichte der Verbindung zeigt in sofern ein sehr abnormes Verhalten, als sie nicht bei allen Temperaturen dem Wasserstoff proportional bleibt, was doch sonst bei den Gasen der Fall ist, da sie sich sämmtlich in gleichem Verhältniss ausdehnen und zusammenziehen. Bei 150° und darüber ist der Stickstoffperoxyddampf 23mal schwerer als Wasserstoff von dieser Temperatur; bei 26° (dem Siedepunkt der Flüssigkeit) dagegen hat man die Dampfdichte = 38 gefunden, und von da ab bis 150° C verringert sie sich fortwährend.

Diese mit der Temperatur wechselnden Eigenschaften ein und der nämlichen Substanz beruhen ohne Zweifel auf mit der Temperatur sich ändernder Constitution der Molecüle. Man nimmt an, dass unsre Verbindung bei 150° und darüber lediglich Molecüle von der Zusammensetzung NO_2 enthalte, welche mit sinkender Temperatur allmählig zu complicirteren Molecülen N_2O_4 zusammen treten, derart dass bei starker Kälte nur diese letzteren vorhanden sind. — Da die Raumerfüllung eines gegebenen Gasquantums (unter sonst gleichen Verhältnissen) nicht durch die Grösse, sondern allein durch die Anzahl der Molecüle bedingt wird,*) so leuchtet ein, dass mit der Umänderung von Molecülen N_2O_4 in NO_2 (oder umgekehrt) eine Aenderung der Dampfdichte eintreten muss. — Ferner kann nicht befremden, wenn mit Abänderung der Molecüle auch sonstige Eigenschaften des Stoffes sich ändern; die Molecüle NO_2 bedingen eine dunkle Färbung, die Molecüle N_2O_4 farblosen Zustand.

Die Bezeichnung „Peroxyd" trägt diesen Verhältnissen Rechnung, insofern sie uns im allgemeinen ein sauerstoffreiches Oxyd ausdrückt und die Anzahl der der Verbindung anzunehmenden Atome einstweilen unbestimmt lässt. Andernfalls müsste man (wie zwar vielfach gebräuchlich, aber gewiss nicht empfehlenswerth) die betreffende Verbindung bald als „Stickstoffdioxyd", bald als „Stickstofftetroxyd" nennen.

200. Chemischer Charakter. Da das Stickstoffperoxyd, in Berührung mit Wasser oder feuchter Luft, Lackmus röthet, so wurde dasselbe früher für eine besondere Säure gehalten und „*Untersalpetersäure*" benannt. Die Verbindung ist aber weder an sich eine Säure, noch auch ein wahres säurebildendes Oxyd (Anhydrid). Wäre letzteres der Fall, so müsste durch Berührung mit Wasser eine eigne Säure entstehen (etwa nach der Gleichung $N_2O_4 + H_2O = N_2O_5H_2$). Eine solche existirt aber eben so wenig wie deren Salze. Vielmehr liefert das Stickstoffperoxyd in Berührung mit (kaltem) Wasser zweierlei Säuren, nämlich *Salpetersäure* und *salpetrige Säure*:

$$2NO_2 + H_2O = NO_3H + NO_2H.$$

Ebenso entsteht bei der Einwirkung auf Basen (z. B. *Kaliumhydroxyd* KHO) ein Gemenge von salpetersaurem und salpetrigsaurem Salz:

$$2NO_2 + 2KHO = NO_3K + NO_2K + H_2O.$$

Anmerkung. Die § 172 erwähnte, eigenthümliche Verfärbung der rothen peroxydhaltigen — Salpetersäure beim Verdünnen mit Wasser beruht auf hierdurch bewirkter Bildung von *salpetriger Säure*, welche eine blaue Farbe besitzt; die vorangehende Grünfärbung setzt sich aus dem Blau der salpetrigen Säure und

*) Es ist dies, nach höchster Wahrscheinlichkeit, ein allgemein gültiges Grundgesetz. Woraus man dasselbe erschliesst, soll später erörtert werden.

der gelbrothen Farbe des Peroxyds zusammen. Aehnliches beobachtet man (§ 190) bei der Absorption des Stickoxyds durch Salpetersäure: ganz concen Säure färbt sich durch Stickoxyd gelbroth, in Folge der Bildung von Pe ($2NO_3H + NO = 3NO_2 + H_2O$); etwas verdünntere grün oder blau, weil dann das entstandene Peroxyd ganz odes theilweise in salpetrige Säure über

201. Da salpetrige Säure sehr leicht in *Salpetersäure* und *Stickoxyd* fällt (§ 194), so entstehen beim Zusammentreffen des Peroxyds mit n ganz kaltem Wasser unmittelbar diese letzteren Verbindungen:

$$3NO_2 + H_2O = 2NO_3H + NO.$$

Der rothe Dampf entfärbt sich daher in Berührung mit Wasser.

Versuch: Schüttelt man die rothen Dämpfe*) mit Wasser, so erhält farbloses Stickoxydgas, während das Wasser von entstandener Salpetersäure wird. Lässt man jetzt Luft (oder besser Sauerstoff) in das Gefäss treten, so stehen abermals Dämpfe von Peroxyd, um alsbald durch Wasser die gleiche setzung zu erfahren; das verbleibende Stickoxyd kann nochmals Sauerstoff nehmen, und dieses Spiel lässt sich so lange wiederholen bis schliesslich alles verschwunden, d. h. sämmtlicher Stickstoff in Salpetersäure übergeführt ist.

202. Auch das Stickstoffperoxyd wirkt stark oxydirend und, gleich Trioxyd und der Salpetersäure, energisch zerstörend auf organische S stanzen, namentlich auch auf Kork, Kautschuk u. s. w., daher solche T an Apparaten baldigst verderben. Gegen den Organismus verhalten sich Dämpfe aller dieser Verbindungen als ätzendes Gift, wesshalb man sich dem Einathmen sorgfältig zu hüten hat. — Als oxydirendes Mittel hat Stickstoffperoxyd eine besondere und, wie wir später sehen werden, prakt höchst wichtige Bedeutung, weil das bei den betreffenden Oxydationen all restirende *Stickoxyd* befähigt ist, *Sauerstoff* aus der Luft direct wieder zunehmen, das ursprüngliche Oxydationsmittel zu regeneriren und somit nachhaltiger Sauerstoffüberträger zu wirken.

---

203. Stickstoff und Wasserstoff bilden nur eine mit Siche

[redacted]

b) Bei dem allmähligen Zerfall der mannigfaltig zusammengesetzten Stickstoffverbindungen des Pflanzen- und Thierreichs, wie wir ihn bei den Erscheinungen der Verwesung und Fäulniss beobachten, treten einzelne Elemente nur ausnahmsweise im freien Zustande auf; in der Regel vereinigen sie sich vielmehr im Momente der Ausscheidung zu neuen, einfacheren Verbindungen. So liefert der Wasserstoff jener organischen Substanzen unter dem Einfluss des Sauerstoffs Wasser; der Kohlenstoff Kohlendioxyd („Kohlensäure"); — *Stickstoff* und *Wasserstoff* vereinigen sich im Momente des Freiwerdens zu *Ammoniak*. Eine reichliche Ammoniakbildung wird namentlich dann beobachtet, wenn die Zersetzung bei unvollkommenem Zutritt des atmosphärischen Sauerstoffs vor sich geht (Fäulniss im eigentlichen Sinne). Im andern Fall — insbesondere bei Gegenwart von Basen — entstehen durch Oxydation des anfänglich gebildeten Ammoniaks baldigst salpetersaure, bezw. salpetrigsaure Salze (§§ 177; 197).

c) Die sogen. „trockne Destillation" organischer Substanzen (Erhitzen derselben in abgeschlossenen Gefässen) bietet Erscheinungen, die denen der Fäulniss, oder einer bei unzureichendem Luftzutritt verlaufenden Verwesung in vielen Stücken ganz ähnlich sind. Die complicirten organischen Verbindungen können in der Hitze nicht bestehen, und ihre Elemente gruppiren sich daher zu neuen, einfacher zusammengesetzten Verbindungen. Die trockne Destillation stickstoffhaltiger Pflanzen- und Thierreste, unter welche wir auch die Steinkohlen zu rechnen haben, liefert, neben zahlreichen andern Zersetzungsprodukten, *Ammoniak* in reichlicher Menge. Fast der ganze Bedarf an Ammoniak und Ammoniakverbindungen (welche praktisch in ausgedehntestem Masse benutzt werden) wird gegenwärtig nebenbei aus Steinkohlen gewonnen, indem man diese zum Zwecke der Leuchtgasfabrikation der trocknen Destillation unterwirft.

2) Der Bildung kleiner Mengen von (salpetrigsaurem) Ammoniak bei der Verbrennung von *Wasserstoff* oder wasserstoffhaltiger Substanzen, so wie auch bei der Verdunstung des *Wassers* an der Luft ward schon oben gedacht (§ 195 c).

205. Darstellung. Wie aus früherem mehrfach ersichtlich, besitzt Ammoniak grosse Neigung, als solches weiter in chemische Verbindung zu treten; und in der That liefern die vorhin besprochenen Vorgänge nicht sowohl reines Ammoniak, als vielmehr ammoniakhaltige Verbindungen. Um die Eigenschaften des reinen Ammoniaks kennen zu lernen, sind wir auf die Zerlegung derartiger Verbindungen angewiesen. Zu den bekanntesten und wichtigsten Verbindungen des Ammoniaks gehören diejenigen, welche aus seiner Vereinigung mit Säuren hervorgehen, und von denen wir hier vorläufig annehmen dürfen, dass sie wirklich Ammoniak und Säure neben einander enthalten. Wegen ihrer grossen Aehnlichkeit mit den Metallsalzen hat man sie Ammoniaksalze genannt. Beiläufig kennen gelernt haben wir bereits das salpetersaure (§ 179 b) und salpetrigsaure Ammoniak (§ 195 c); allgemeiner gebräuchliche Ammoniaksalze sind aber namentlich das *schwefelsaure Ammoniak* $SO_4H_2 2NH_3$ und die gemeinhin mit dem Namen

„Salmiak" belegte Verbindung des Ammoniaks mit Chlorwasserstoffsäure (*Chlorwasserstoffammoniak* ClH, NH_3).

208. Bringt man irgend ein Ammoniaksalz mit einer starken **Basis** oder einem basischen Oxyde zusammen, so treten letztere mit der **Säure** des Ammoniaksalzes wie gewöhnlich in Wechselwirkung (unter Bildung von Metallsalz und Wasser), während das seiner Säure beraubte Ammoniak schlechtweg in Freiheit gesetzt wird:

$$\underset{\textit{schwefelsaures Ammoniak}}{SO_4H_2, 2NH_3} + \underset{\textit{Calciumoxyd}}{\overset{II}{Ca}O} = \underset{\textit{schwefelsaures Calcium}}{SO_4\overset{II}{Ca}} + \underset{\textit{Wasser}}{H_2O} + \underset{\textit{Ammoniak}}{2NH_3}.$$

Bei Anwendung von Salmiak erfolgt die Zersetzung nach der Gleichung:

$$\underset{\textit{Chlorwasserstoffammoniak}}{2ClH, NH_3} + CaO = \underset{\textit{Chlorcalcium}}{CaCl_2} + H_2O + 2NH_3.$$

Man erhitzt am besten ein inniges Gemisch von *Salmiak* und *Calciumoxyd* (gebrannten Kalk)*) in einem gläsernen oder eisernen Gefäss, welches mit Ableitungsröhre für das **gasförmig** sich entwickelnde Ammoniak versehen ist. Da das Gas von Wasser ausserordentlich reichlich **absorbirt** wird, so kann es nicht in der sonst üblichen Weise aufgefangen werden. Man muss entweder Quecksilber statt Wasser als Sperrflüssigkeit benutzen, oder man lässt einfach das Gas durch leere (d. h. Luft enthaltende) Gefässe so lange hindurch gehen, bis man sicher sein kann, alle Luft durch Ammoniak verdrängt zu haben. Da Ammoniak bedeutend **leichter** ist als Luft, so erreicht man [redacted]

. **Eigenschaften.** Farbloses Gas von dem heftig stechenden Ge-
s bekannten „Salmiakgeist", die Augen lebhaft zu Thränen reizend.
die Gasdichte 8,5; daher fast um die Hälfte leichter als Luft. Wird
bkühlung auf —40° C. flüssig, bei —80° fest und krystallinisch, und
nn beinahe geruchlos. Bei gewöhnlicher Temperatur kann die Ver-
g durch einen Druck von ungefähr 7 Atmosphären bewirkt werden.
rdunstung dieser Flüssigkeit erzeugt sehr bedeutende Abkühlung
). Von Wasser wird das Gas ausnehmend rasch und reichlich
irt, die wässrige Lösung gewöhnlich Salmiakgeist genannt.
such: Oeffnet man eine mit Ammoniakgas gefüllte Flasche unter
so dringt dieses mit solcher Heftigkeit ein, dass das Gefäss mitunter
gen wird. Die Wirkung ist genau dieselbe, als sei die Flasche luft-
vesen, und in der That entsteht hierbei ein luftleerer Raum, indem
e ersten Antheile des eindringenden Wassers durch vollständige Ab-
das Gas zum Verschwinden bringen.

. Das Ammoniak ist eine der beständigsten Stickstoffverbin-
und wird erst in starker Glühhitze oder durch den elektrischen Funken
Bestandtheile zersetzt. Diesem Umstande ist es zuzuschreiben, dass
ungeachtet seines hohen Wasserstoffgehalts an der Luft nur schwierig
bar. Ammoniakgas, aus einer engen Röhre ausströmend, bildet, für
er der Berührung mit einem brennenden Licht, eine grosse gelbe
die aber alsbald wieder erlischt, wenn man die Wärmequelle fort-
Das an der Luft verbrennende Ammoniak entwickelt nämlich nicht
nug, um (was die brennende Kerze vermag) Zersetzung des nach-
len Gases zu bewirken, welche der Verbrennung vorausgehen muss.
ner mit reinem Sauerstoff gefüllten Glocke dagegen brennt das ein-
ündete Gas von selbst weiter, weil jetzt die Verbrennung Hitze genug
um sich auch auf das nachströmende Gas zu übertragen. Ein Ge-
en Ammoniakgas und Sauerstoff lässt sich ebenfalls leicht entzünden.
such: Um dies zu zeigen leite man einen raschen Sauerstoffstrom durch
t starken Salmiakgeist, der (in einem Kochfläschchen befindlich) bei ge-
rwärmen gasförmiges Ammoniak reichlich ausgibt. Das an der Mündung
chchens austretende Gasgemenge entzündet sich durch Berührung mit
ennenden Körper und brennt mit schön gelber Flamme weiter.
der Verbrennung des Ammoniaks wird im wesentlichen nur *Wasser*
und der *Stickstoff* in Freiheit gesetzt:

$$2NH_3 + 3O = 3H_2O + 2N.$$

sehr kleiner Antheil des Stickstoffs vereinigt sich indess hierbei ebenfalls
rstoff, und zwar zu *Stickstofftrioxyd*, durch dessen Einwirkung auf noch
lertes Ammoniak und Wasserdampf *salpetrigsaures Ammoniak* entsteht:
$H_2O + 2NH_3 = 2NO_2H,NH_3$. Einen ähnlichen Vorgang beobach-
auch bei langsamer Oxydation des Ammoniaks, so z. B. wenn es bei
itt mit mässig erhitztem *Platin* in Berührung kommt. Führt man in eine
welche erwärmten Salmiakgeist enthält, eine glühende Platindrahtspirale
reten rothe Dämpfe von Stickstofftrioxyd und gleichzeitig Nebel von sal-
urem Ammoniak auf.

. Auch durch chemische Einwirkung gewisser anderer Elemente
das Ammoniak Zersetzung, wobei in den meisten Fällen Stickstoff,
der Wasserstoff in Freiheit gesetzt wird.

Chlor (welches zum *Wasserstoff* eine überwiegende Verwandtschaft zerlegt schon bei gewöhnlicher Temperatur das Ammoniak nach der G $NH_3 + 3Cl = 3HCl + N$; ein Verhalten, das wir bereits zur Darstel Stickstoff benutzten (§ 157²). *Kalium* dagegen, in Ammoniakgas erwä einigt sich mit dem *Stickstoff*, den Wasserstoff, zu dem es keine Verwa besitzt, aus seiner Stelle verdrängend: $NH_3 + 3K = NK_3 + 3H$.

210. Wässriges Ammoniak, Ammoniakflüssigkeit oder S geist nennt man die Auflösung von Ammoniakgas in Wasser. Die tion ist eine sehr reichliche, übrigens mit der Temperatur wechselnd

1	Volum	Wasser	löst	1050	Volume	Ammoniak	bei	0° C.
1	„	„	„	813	„	„	„	10° C.
1	„	„	„	727	„	„	„	15° „
1	„	„	„	654	„	„	„	20° „

Wärmeres Wasser absorbirt immer weniger, siedendes gar kein A mehr; durch andauerndes Erhitzen kann daher alles Ammoniak Salmiakgeist wieder vertrieben werden.

211. Um Salmiakgeist darzustellen, lässt man das wie frü wickelte Gas in eine mit kaltem Wasser gefüllte Flasche treten (Trocknen des Gases ist hierbei natürlich überflüssig. (Es ist im G

Fig. 23.

zweckmässig, gelöschten statt gebrannten Kalk zu verwenden und menge noch etwas Wasser zuzusetzen, wodurch das Zerspringen der sicherer vermieden wird.) Um das Produkt ganz rein und frei v

…tzenden Theilen zu erhalten, schaltet man eine mit wenig Wasser be…ckte Waschflasche ein. — Nachdem die Luft aus dem Apparate verdrängt wird das Gas mit solcher Geschwindigkeit absorbirt, dass kaum mehr Blase die Oberfläche des Wassers erreicht. Die Absorption erfolgt so …isch, dass bei zufälliger Verlangsamung des Gasstroms (durch momen… Entfernen der Lampe, oder durch Luftzug) ein verdünnter Raum ent…n kann, wo dann die absorbirende Flüssigkeit plötzlich zurücksteigt …unter Umständen das Entwicklungsgefäss zersprengt. Man vermeidet hier und in ähnlichen Fällen durch die aus unserer Figur ersichtliche …rheitsröhre, welche in dem doppelt gebohrten Kork des Entwicklungs…es angebracht ist und etwas Wasser enthält. (Dieser Wasserverschluss …tet, dass Luft von aussen eintritt, sobald der Druck im Apparat sich …ndert; umgekehrt kann dadurch Gas austreten, wenn die Entwicklung lebhaft werden sollte.) Die Röhre, welche das Gas in die absorbirende …gkeit leitet, muss fast den Boden der Flasche berühren; andernfalls …n sich nur die oberen Schichten mit Gas sättigen, da die Ammoniak…keit leichter ist, als Wasser. Die Verflüssigung des gasförmigen Am…ks bewirkt eine starke Erwärmung: um möglichst gesättigte Lösungen …alten, muss man daher für genügende Abkühlung (durch Einstellen der …e in kaltes Wasser) Sorge tragen.

…ei der Darstellung des Salmiakgeistes im Grossen bedient man sich eiserner …cklungsapparate und leitet das Gas durch eine Reihe unter einander ver…er mehrhalsiger (sogen. Woulff'scher) Flaschen, oder durch entsprechende …e aus Steingut.

…12. Die wässrige Ammoniakflüssigkeit besitzt den Geruch des Gases …t um so leichter, je mehr Ammoniak sie enthält. Die bei gewöhnlicher …ratur gesättigte Lösung (mit etwa 30 Gewichtsprocent Ammoniak) hat …ec. Gew. 0,897. Daneben kommt aber auch weit schwächerer Salmiak…im Handel vor. Mit Hülfe besonderer Tabellen, wie eine solche am …s unseres Buches beigefügt ist, lässt sich der Gehalt des Salmiakgeistes …inem specif. Gew. ermitteln. — Der Luft ausgesetzt, lässt der Salmiak…fortwährend Ammoniak abdunsten und wird allmählig immer schwächer.

…13. Verhalten gegen Säuren; Ammoniaksalze (Ammoniumsalze). …der bemerkenswerthesten Eigenschaften des gasförmigen wie des wässri…mmoniaks ist die: durch Säuren gerötheten Lackmus wieder …zu färben. Es wird also durch Ammoniak, ganz ebenso wie durch …, die Wirkung der Säuren aufgehoben, „neutralisirt". In der That … sich auch sonst das Ammoniak den Basen ganz ähnlich: es besitzt … ätzende Eigenschaften und liefert beim Zusammentreffen mit Säuren …dungen, welche von den Metallsalzen oft kaum zu unterscheiden sind, …ie man daher auch Ammoniaksalze genannt hat. — Während wir …e Metallsalze dadurch entstanden denken, das das Metall mit dem …rstoff der betreffenden Säure seinen Platz austauscht (s. § 100[3]), ent… die Ammoniaksalze durch unmittelbare Vereinigung von Am… und Säure. Man kann daher annehmen, dass die Ammoniaksalze …llständige Säure neben Ammoniak als solchem enthalten, z. B.:

Schwefelsaures Ammoniak:	$SO_4H_2, 2NH_3$
salpetersaures Ammoniak:	NO_3H, NH_3
salpetrigsaures Ammoniak:	NO_2H, NH_3
Chlorwasserstoff-Ammoniak:	ClH, NH_3.

Wir lassen diese Anschauungsweise vorläufig gelten und behalten uns vor, eine andere später ausführlicher zu erörtern. Die merkwürdige Analogie der Ammoniaksalze und Metallsalze hat nämlich zu der Vermuthung geführt, dass das Ammoniak bei der Bildung seiner Salze wirklich in einen metallähnlichen (aber natürlich zusammengesetzten) Stoff übergehe, welcher freilich für sich noch nicht hat dargestellt werden können. Man hat diese gemuthmasste Stoffgruppe (NH_4), deren Existenz gleichwohl sehr wahrscheinlich ist, *Ammonium* genannt und spricht daher von „Ammoniumverbindungen", „Ammoniumsalzen" — welche Begriffe demnach mit „Ammoniakverbindungen", „Ammoniaksalzen" gleichbedeutend sind. Die gedachten Verbindungen sollen wegen ihrer grossen Aehnlichkeit mit Metallverbindungen erst im Anschluss an diese specieller betrachtet werden.

214. Als Erkennungsmittel des Ammoniaks kann sein charakteristischer Geruch dienen, der auch bei Ammoniakverbindungen sofort hervortritt, wenn man sie mit gelöschtem Kalk, Aetzkali oder einer anderen starken Basis zusammenbringt und nöthigenfalls erwärmt. Noch empfindlicher als die Geruchswirkung ist folgende Reaction: man nähert dem auf Ammoniakentwicklung zu prüfenden Gemisch ein mit *Chlorwasserstoffsäure* befeuchtetes Glasstäbchen, wobei sich die geringsten Spuren von Ammoniak durch die Bildung leicht erkennbarer Nebel verrathen.

Versuch: In grösserem Massstab lässt sich diese Erscheinung zeigen, wenn man zwei Gläser, von denen das eine mit Salmiakgeist, das andere mit Chlorwasserstoffsäure ausgeschwenkt wurde, Mündung auf Mündung zusammenfügt. — Die dichten Nebel, welche beim Zusammentreffen von Ammoniak mit den Dämpfen der Chlorwasserstoffsäure (auch anderer flüchtiger Säuren) entstehen, sind nichts weiter als Ammoniaksalze, welche, weil weniger flüchtig, im Moment ihrer Entstehung feste Form annehmen. Ihre sehr feine Zertheilung bedingt das Erscheinen als Nebel, der erst allmählig zu einer erkennbar festen Substanz sich verdichtet. — An der Mündung von Flaschen, in denen man Säuren aufbewahrt, pflegt nach einiger Zeit meist ein derartiger Beschlag sich zu zeigen — was durch den geringen, aber niemals ganz fehlenden Ammoniakgehalt der Luft sich erklärt.

215. **Anwendung** findet das Ammoniak sowohl für chemische und medi-

als ihre Dämpfe sogleich von dem Wasser verschluckt werden. In Folge hiervon kühlt sich die Vorlage dermassen ab, dass sie, äusserlich mit Wasser in Berührung gebracht, solches sehr bald zum Gefrieren bringt. Da der Salmiakgeist zuletzt das Ammoniak wieder aufnimmt, so kann er beliebig von neuem benutzt werden.

216. Vorkommen und Bedeutung. Bei der scheinbar freiwilligen Art von Zersetzung stickstoffhaltiger organischer Substanzen, welche gemeinin Fäulniss genannt wird, werden, wie früher erwähnt, stets Ammoniak oder Ammoniakverbindungen gebildet. Sehr deutlich, und oft in lästiger Weise durch den Geruch bemerkbar, zeigt sich dieses in Viehställen und Abtritten, woselbst durch Zersetzung der stickstoffreichen Excremente etc. Ammoniak in reichlicher Menge entsteht. — Der nie fehlende Ammoniakgehalt der atmosphärischen Luft ist der Hauptsache nach auf ähnliche, an der Erdoberfläche sich vollziehende Zersetzungsprocesse zurückzuführen. Daneben entsteht allerdings etwas (salpetrigsaures) Ammoniak in der Luft selbst, durch Einwirkung von verdunstendem Wasser auf den freien Stickstoff der Atmosphäre (§ 195°).

217. In jedem Boden (namentlich in den besseren Culturböden) findet man kleine Mengen von Ammoniakverbindungen, welche theilweise dem Regenwasser entstammen, grösstentheils aber im Boden selbst sich erzeugen durch allmählige Zersetzung von Pflanzen- und Thierresten. Die Ackererde besitzt in vorzüglichem Grade die Fähigkeit, das Ammoniak festzuhalten und vor dem Verdunsten sowohl, wie vor dem Auswaschen durch Regengüsse etc. zu bewahren. Man spricht daher von dem „Absorptionsvermögen" des Bodens (§ 46, Anm. 3) für Ammoniak. Dieses Verhalten ist der Grund, wesshalb man im Drainwasser, wie im Wasser der Quellen, Brunnen und Flüsse Ammoniakverbindungen höchstens in geringen Spuren vorfindet. (Gelegentliche Ausnahmen von dieser Regel werden durch besondere, lokale Verhältnisse bedingt.) — Demungeachtet aber kann eine grössere Ansammlung von Ammoniakverbindungen im Boden nicht leicht stattfinden, weil diese unter dem Einfluss des atmosphärischen Sauerstoffs und der steten Gegenwart basischer Stoffe früher oder später in salpetersaure Salze übergehen (§ 177; 204[b]).

218. Auch in den lebenden Pflanzen hat man Ammoniakverbindungen nachgewiesen, wenn auch meist nur in Spuren. Die Pflanzen sind befähigt, Ammoniak aus dem Boden (theilweise, mittelst der Blätter, auch aus der Luft) aufzunehmen und es für die Erzeugung ihrer stickstoffhaltigen Körperbestandtheile zu verwerthen. Das Ammoniak besitzt desshalb eine hohe Bedeutung als stickstoffhaltiger Pflanzennährstoff und ist neben der Salpetersäure (und salpetrigen Säure) die einzige von der Natur gegebene Stickstoffverbindung, welche diesem Zwecke Genüge leistet. Dies ist der hauptsächliche Grund, wesshalb Ammoniaksalze und ammoniakhaltige Substanzen (Stallmist, Jauche etc.) sich als vorzügliche Düngmittel bewähren.

Da die Ammoniakverbindungen im Boden bald in salpetersaure Salze übergehen, so dürfen wir übrigens voraussetzen, dass die Pflanzen ihren Hauptbedarf an Stickstoff nicht dem Ammoniak direct, sondern daraus enstandenen Nitraten entnehmen. — Für die praktische Verwendung als Düngmittel verdienen die Ammoniakverbindungen vor den Nitraten in sofern den Vorzug, als erstere (nicht

aber die Nitrate, vergl. § 178) durch Bodenabsorption festgehalten werden und somit vor Auswaschung durch Regen u. s. w. geschützt sind. Der Umstand, dass die Ammoniaksalze im Boden gleichwohl schliesslich in Nitrate übergehen, ändert hieran nichts, weil diese Umwandlung nur allmählig erfolgt, mit dem Bedarf der Pflanzen gewissermassen Schritt hält, und daher zu grösseren Verlusten durch Auswaschung nicht leicht Veranlassung gibt.

219. Ihre leichte Veränderlichkeit macht es, wie schon gesagt, erklärlich, dass wir weder Ammoniak noch Ammoniakverbindungen irgendwo in grösseren Ansammlungen vorfinden. In reiner Substanz kommen dieselben überhaupt nur sehr selten vor; ***schwefelsaures Ammoniak*** und ***Salmiak*** hat man in den Kratern einiger Vulkane krystallisirt vorgefunden.

---

4. Chlor

Cl = 35,5.

220. Eigenschaften. Bei gewöhnlicher Temperatur ein Gas, ausgezeichnet durch grüngelbe Farbe, durchdringenden, erstickenden Geruch und ätzend giftige Wirkung. Gasdichte 35,5; daher fast $2^1/_2$ mal schwerer als Luft. Durch Abkühlung auf —40° C., oder bei gewöhnlicher Temperatur unter 4 Atmosphären Druck, erhält man das Chlor als gelbe Flüssigkeit, welche schwerer als Wasser ist (spec. Gew. 1,3).

221. Wasser absorbirt das Gas ziemlich reichlich: nämlich sein $2^1/_2$ faches Volum bei mittlerer Wärme; die Lösung heisst Chlorwasser, besitzt Farbe und Geruch des Gases und eigenthümlich herben Geschmack.

Durch Abkühlung des Chlorwassers auf 0° erhält man Krystalle von *Chlorhydrat* $Cl_2 + 10H_2O$; das Chlor ist eines der wenigen Elemente, die sich mit Wasser geradauf vereinigen (§ 139). Die Verbindung ist übrigens wenig beständig und zerfällt schon bei gewöhnlicher Temperatur, indem sich Chlorgas entwickelt und Chlorwasser zurückbleibt.

222. Chemisches Verhalten. Weder an der Luft noch in reinem [redacted]

Dass bei obigen Versuchen Stoffe von ganz neuen Eigenschaften gebildet [?]en, lehrt der Augenschein; man erhält im einen Fall *Antimonchlorid*, im [?]en — aus den Bestandtheilen des Messings — ein Gemenge von *Kupfer-*[?]*d* und *Zinkchlorid*.

[1]24. Die Verwandtschaft des Chlors zum *Wasserstoff* bethätigt sich da-[?]. dass an der Luft entzündetes Wasserstoffgas fortfährt zu brennen, man die Flamme in einen mit Chlor gefüllten Cylinder bringt, wobei [?]lich nicht mehr Wasser, sondern *Chlorwasserstoff* gebildet wird. — Ein [?]ge von Chlor und Wasserstoff explodirt, ähnlich dem Knallgas, bei [?]rung mit glühenden Körpern, ja es genügt hierzu die Einwirkung sehr Lichts (s. w. u.).

[1]25. Die mitgetheilten Beispiele lehren bereits, dass das Vereinigungs-[?]ben des Chlors in vielen Fällen selbst das des Sauerstoffs übertrifft, da [?]erbindungen des letzteren meist erst bei erhöheter Temperatur zu Stande [?]en. In der That ist das Chlor dasjenige Element, welches (mit Aus-[?] vielleicht des Fluors) bei gewöhnlicher Temperatur die stärkste [?]allgemeinste Affinität besitzt. — Nur allein mit *Sauerstoff*, *Stick-*[?]und *Kohlenstoff* vermag dasselbe Verbindungen auf directem Wege nicht [?]gehen.

[1]26. Eben diese lebhafte Verwandtschaft befähigt das Chlor, eine grosse chemischer Verbindungen zu zersetzen. Insbesondere gilt dies wiederum [?]e Verbindungen des Wasserstoffs und der Metalle.

[S]elbst die feste Verbindung *Wasser* kann durch Chlor zerlegt werden. man ein Gemenge von Chlorgas und Wasserdampf durch eine glühende [?]. so entstehen Chlorwasserstoff und freier Sauerstoff. Chlorwasser, dem [?]nlicht ausgesetzt, entfärbt sich bald, unter Entwicklung zahlreicher Gas-[?]en von Sauerstoff, während Chlorwasserstoff in der Flüssigkeit verbleibt. [?]iden Fällen erfolgt die Zersetzung nach der Gleichung:

$$\underset{\textit{Wasser}}{H_2O} + \underset{\textit{Chlor}}{2Cl} = \underset{\textit{Chlorwasserstoff}}{2ClH} + \underset{\textit{Sauerstoff.}}{O}$$

[?]das *Ammoniak* NH_3 durch Chlor leicht zersetzt wird, haben wir schon [?] gesehen und dies Verhalten zur Darstellung von *Stickstoff* benutzt.

[V]erbindungen des Kohlenstoffs mit Wasserstoff, sogen. *Kohlenwasserstoffe*, eine grosse Anzahl bekannt sind, werden zum Theil in ganz ent-[?]ender Weise zersetzt, nämlich unter Bildung von *Chlorwasserstoff* und [?]erden des *Kohlenstoffs*. — Versuche: Eine Leuchtgas- oder Kerzen-[?]e (beider Material besteht überwiegend aus Kohlenwasserstoffen) [?]t in Chlorgas weiter, aber mit trüb rothem Licht, unter Verbreitung von [?]wasserstoffdämpfen und dicken, schwarzen Wolken des russförmig sich [?]eidenden Kohlenstoffs. — *Terpentinöl*, gleichfalls eine Kohlenwasserstoff-[?]dung, zeigt dieselbe Erscheinung und entzündet sich sogar von selbst, man einen damit getränkten Papierstreifen in Chlorgas bringt.

[1]27. Die (bekanntlich stets Wasserstoff enthaltenden) organischen [?]tanzen pflanzlichen wie thierischen Ursprungs werden, in Folge der [?]hung von *Wasserstoff*, durch Chlor meist zerstört. Organische Farb-[?]e: als Lackmus, Indigo, Tinte u. s. w. werden durch Chlorgas oder Chlor-

wasser aus eben diesem Grunde sofort gebleicht, riechende Substanzen und Ansteckungsstoffe geruchlos und unschädlich gemacht.

228. Aehnlich den Wasserstoffverbindungen werden auch zahlreiche Metallverbindungen durch Chlor zersetzt, so z. B. gewisse Oxyde. Leitet man *Chlor* über glühendes *Calciumoxyd* (Ca O), so entstehen *Chlorcalcium* und freier *Sauerstoff*:

$$CaO + Cl_2 = CaCl_2 + O.$$

Mit noch grösserer Leichtigkeit werden *Jod*, *Brom* und andere Elemente aus ihren Metallverbindungen verdrängt, z. B.

$$\underset{\text{Jodkalium}}{KJ} + \underset{\text{Chlor}}{Cl} = \underset{\text{Chlorkalium}}{KCl} + \underset{\text{Jod.}}{J}$$

Jodkaliumhaltiger Stärkekleister färbt sich daher durch freies Chlor sogleich blau; ein Verhalten, das zum Nachweis kleiner Chlormengen dienen kann. (Doch dürfen nicht Ozon oder salpetrige Säure zugegen sein, weil diese nach §§ 113; 196 die nämliche Reaction geben.)

229. Chlor als (indirectes) Oxydationsmittel. Da nach § 226 Chlor im Stand ist, Wasser zu zerlegen, und da der hierbei freiwerdende *Sauerstoff* im Entstehungsmomente vorzüglich leicht neue Verbindungen eingeht, so wirkt *Chlor*, bei Gegenwart von *Wasser*, indirect stark oxydirend. — Insbesondere können dadurch niedere Oxydationsstufen in höhere, sauerstoffärmere Säuren in sauerstoffreichere übergeführt werden. *Schweflige Säure* z. B. (resp. das beim Verbrennen des Schwefels entstehende Dioxyd) wird durch Chlorwasser sogleich in *Schwefelsäure* verwandelt, was sich durch Verschwinden des beiderseitigen Geruchs und Entfärbung des gelben Chlorwassers kennzeichnet:

$$\underset{\text{Schweflige Säure}}{SO_3H_2} + \underset{\text{Wasser}}{H_2O} + \underset{\text{Chlor}}{Cl_2} = \underset{\text{Chlorwasserstoff}}{2HCl} + \underset{\text{Schwefelsäure}}{SO_4H_2}.$$

Auch die Bleichung der Farbstoffe, die Zerstörung organischer Substanzen überhaupt (welche wir § 227 schlechthin einer Entziehung von Wasserstoff zuschrieben) beruht in Wirklichkeit wohl zum Theil auf indirecter Oxydation, indem der durch Chlor verdrängte Sauerstoff des (meist anwesenden) Wassers im Entstehungsmomente ähnliche Wirkungen hervorzubringen vermag, wie wir sie am Ozon (§ 111) kennen gelernt haben.

[redacted]

hält ($\overset{II}{Mn}O_2 + 4HCl$ geben $2H_2O + \overset{II}{Mn}Cl_4$). Aehnlich nun wie (nach 105[7]) das Manganhyperoxyd in höherer Temperatur einen Theil seines erstoffs ausgiebt: so — aber weit leichter — entlässt das *Manganhyperlorid* schon bei gelindem Erwärmen einen Theil seines *Chlors*, indem die lerärmere Verbindung $MnCl_2$ (*Manganchlorür*) hinterbleibt:

$$MnCl_4 = MnCl_2 + Cl_2.$$

Wird daher ein Gemisch von Braunstein und Salzsäure erwärmt, so erfolgt unmittelbar Zersetzung nach der Gleichung:

$$\underset{\text{Manganhyperoxyd}}{MnO_2} + \underset{\text{Chlorwasserstoff}}{4HCl} = \underset{\text{Wasser}}{2H_2O} + \underset{\text{Manganchlorür}}{MnCl_2} + \underset{\text{Chlor.}}{Cl_2}.$$

Man erhält die Hälfte von dem in der Salzsäure enthaltenen Chlor in freiem Zustande, unter gleichzeitiger Bildung von Manganchlorür und Wasser.

b) Bringt man *Braunstein*, statt mit fertiger Salzsäure, mit *Kochsalz* und *Schwefelsäure* zusammen, so wirkt der (nach Gleichung 1.) sich bildende Chlorwasserstoff im Moment der Entstehung sogleich auf den Braunstein, und es entwickelt sich gleichfalls freies Chlor. Manganchlorür kann unter diesen Verhältnissen nicht (oder höchstens vorübergehend) entstehen, da diese Verbindung genau wie Kochsalz durch Schwefelsäure zersetzt wird. Der ganze Vorgang verläuft nach der Gleichung:

$$\left.\begin{array}{l} SO_4H_2 + 2NaCl \\ SO_4H_2 + \overset{II}{Mn}O_2 \end{array}\right\} = SO_4Na_2 + SO_4\overset{II}{Mn} + 2H_2O + Cl_2,$$

demzufolge man das gesammte *Chlor* des Kochsalzes im freiem Zustande erhält, während *schwefelsaures Natrium*, *schwefelsaures Mangan* und *Wasser* gebildet werden.

231. Um Chlorgas auf die eine oder die andere Weise sich darzustellen, bringt man grobgepulverten Braunstein und concentrirte Salzsäure — oder

Fig. 24.

statt dessen ein inniges Gemisch von Kochsalz und Braunsteinpulver nebst der mit etwa ein Drittheil Wasser verdünnten (und zuvor wieder erkalteten!) Schwefelsäure — in einen gläsernen Kolben, welcher mit Gasableitungsrohr versehen

ist. Die Einwirkung ist durch allmähliches Erwärmen zu unterstütz das Gas über Wasser aufzufangen, welches ziemlich viel absorbirt, dasselbe direct in leere Gefässe treten lassen, ähnlich wie § 206 für A angegeben. Die Gasleitungsröhre muss bis zum Boden der aufrecht Flasche hinabreichen, wo dann das schwerere Chlor die Luft allmä drängt, was sich an der von unten nach oben zunehmenden Gelbfärbun verfolgen lässt. — Fig. 24 erläutert den Apparat, wie man ihn gebraucht kommen reines und trockenes Chlor zu gewinnen. (B Waschflasche mit V besser Schwefelsäure gefüllt; a b Trockenröhre mit Chlorcalcium, um Reste von Feuchtigkeit zurückzuhalten; c Flasche zum Auffangen d Hat man mehrere Flaschen zu füllen, so werden dieselben am besten in Verbindung g dies Fig. 25 v licht. — Um n den Geruch des sehr belästigt od der Gesundheit zu sein, ist es am die Operation oder unter einem denDunstfang vo oder wenigstens längere Rohrle Ueberschuss des hin abzuführen. übrigens das aus Flasche entweic auch durch gee sorptionsmittel

Fig. 25.

machen, welche sich in einem Gefäss D (Fig. 25) befinden. Der C schwindet z. B. vollständig, wenn dies Gefäss ein lockeres Gemisch vo und (zu Pulver gelöschtem) Kalk, oder auch mit Alkohol und Aether Holzspäne enthält.

Chlorwasser, welches fast noch häufiger als das Gas Verwend wird einfach erhalten, indem man in reines, kaltes Wasser längere Zei einleitet; wozu man sich des für die Darstellung der Ammoniakflüs schriebenen Apparates (Fig. 23, S. 122) bedienen kann.

ler sogen. Chlorkalk z. B.) leicht Chlor abgeben, und aus denen man im Moment des Bedarfs jederzeit solches frei machen kann.

ie Eigenschaft des Chlors, wie organische Substanzen überhaupt, so leren oft übelriechende und gesundheitswidrige Zersetzungsprodukte, Ansteckungsstoffe jeder Art zu zerstören („desinficiren"), macht das- zu einem sehr werthvollen Desinfectionsmittel. Chlorräucherungen n deshalb in Krankenzimmern, Hospitälern u. s. w. häufig in An- ig.

---

schichtliches. Das Chlor wurde 1774 von Scheele entdeckt. Wegen indirect) oxydirenden Wirkungen längere Zeit für eine Sauerstoffverbindung 1, wurde dies Element in seiner wahren Natur erst 1809 erkannt durch rd, Gay-Lussac und H. Davy. Der Name „Chlor" ist dem griechischen ür „Gelbgrün" entlehnt.

Verbindungen des Chlors.

3 Wegen seiner mächtigen und allgemeinen Verwandtschaft vermag or mit sämmtlichen übrigen Elementen Verbindungen einzugehen, von lie meisten durch directe Vereinigung erhalten werden können (vergl.

Die Verbindungen des Chlors werden im allgemeinen *Chloride* ge- Wie der Sauerstoff, so bildet auch das Chlor oft mehrere Verbindungs- die man sodann als „Chlorür" und „Chlorid", „Hyperchlorid" zu unterscheiden pflegt (Beispiele s. § 230).

L. **Chlor und Wasserstoff** vereinigen sich nur in einem Verhältniss, Verbindung:

Chlorwasserstoff HCl
(*Chlorwasserstoffsäure, salzsaures Gas*).

i. Entstehungsweise: a) Durch directe Vereinigung. Die beiden e lassen sich im Dunkeln oder bei Kerzenlicht mit einander mischen liebig lange aufbewahren, ohne dass Vereinigung erfolgt. Dieselbe ort und unter heftiger Explosion ein bei Berührung mit einer Flamme, en elektrischen Funken, oder wenn man das Gasgemenge dem directen licht aussetzt (vergl. § 224). Das gewöhnliche (zerstreute) Tages- wirkt allmählige Vereinigung ohne Explosion. — Immer vereinigen lor und Wasserstoff nach gleichen Raumtheilen.

:h gewisse künstliche Lichtquellen sind im Stande die Vereinigung herbei- ı; so das elektrische Licht und das Licht, welches brennendes Magnesium, Stickoxyd verbrennender Schwefelkohlenstoff (§ 188) ausstrahlt. Ex- tritt in diesen Fällen nur ein, wenn die beiden Gase genau im richtigen iss gemischt waren.

rsuch. Um die Explosion des sogen. Chlorknallgases gefahrlos zu- erdränge man aus einer mit warmem Wasser gefüllten und durch solches rten Flasche von weissem Glas die Hälfte des Inhalts durch Wasser- den Rest durch Chlor. (Es ist von Belang, dass die Mischung möglichst ach gleichen Volumen bewirkt wird.) Letztere Operation ist natürlich schluss des Tageslichts vorzunehmen, die gut verstopfte Flasche durch kle Papphülse vorläufig zu schützen. Schleudert man nunmehr die Flasche r Hülle an einem sonnigen Ort in die Luft, so wird sie mit starkem ersprengt, noch ehe sie Zeit hat zu Boden zu fallen. Der Versuch ge-

lingt mit Sicherheit nur bei hochstehender und unverschleierter Sonne. A
falls kann man sich der genannten künstlichen Lichtquellen bedienen, o
Explosion durch Anzünden bewirken, indem man die Mündung der mit
Handtuch umwickelten Flasche einer beliebigen Flamme nähert.

b) Bei der Zersetzung von ***Wasser***, ***Ammoniak*** und anderer Wass
verbindungen durch freies ***Chlor*** wird stets Chorwasserstoff gebildet (
Derselbe entsteht bei dem Bleichprocess, so wie bei der Einwirkung des
auf organische Substanzen sehr allgemein.

c) Aus § 134[3] wissen wir, dass der Wasserstoff in der Hitze gewissen
oxyden den Sauerstoff entzieht, dieselben unter Bildung von Wasser zu M
reducirt. In ganz entsprechender Weise werden auch viele Metallchloride
Wasserstoff reducirt, indem neben reinem Metall die Verbindung Chlorwas
entsteht:

$$CuCl_2 + H_2 = Cu + 2HCl$$

Kupferchlorid Wasserstoff Kupfer Chlorwasserstoff.

d) Wechselwirkung zwischen Chloriden und wasserstoffhaltige
bindungen führt ebenfalls häufig zur Bildung von Chlorwasserstoff. So
Metallchloride und Säuren sehr allgemein Chorwasserstoff und Metallsalze
Die Chloride des *Schwefels*, *Phosphors*, *Arsens* und einiger andrer Elemente ze
sich selbst schon mit *Wasser*, unter Erzeugung von Chlorwasserstoff und
bildenden Oxyden, resp. Säuren.

236. Chemische Wirkung des Lichts. Die nicht sehr häufigen
wo das Licht, ähnlich wie Wärme, chemische Vorgänge einleitet, beruhen
scheinlich darauf, dass — wie die Wärme sehr allgemein — so das Lich
Umständen den Zerfall der Molecüle in einzelne Atome begünstigt. Einz
sind aber nach § 152 ungleich verbindungsfähiger, als zu Molecülen verein

Stellen wir uns der Einfachheit halber vor, dass nur je 2 Atome 1
ausmachen, so versinnlicht sich die Vereinigung des *Chlors* mit *Wasserstoff* (
durch folgende Gleichung:

$$ClCl + HH = HCl + HCl.$$

Der Entstehung von Molecülen HCl muss offenbar eine Spaltung der M
ClCl und HH in Cl + Cl und H + H vorausgehen; und damit dies gesc
eben in unserm Beispiel Wärme oder Licht erforderlich. — Die gleiche
darf für die Zersetzung des Chlorwassers am Licht (§ 226) vorausgesetzt
wenn man nämlich annimmt, dass nur Chloratome, nicht aber Chlorm

ren (vergl. §§ 230, 235^d). Man braucht nur gewöhnliches Kochsalz (*Chlorium*) mit concentrirter *Schwefelsäure* zu übergiessen, um sofort eine stürche Entwicklung von Chlorwasserstoffgas wahrzunehmen. In der Kälte, wenn man schliesslich die Einwirkung durch nur mässige Hitze unterst, verläuft die Zersetzung nach der Gleichung

$$SO_4H_2 + NaCl = SO_4HNa + HCl \qquad (1)$$

ch also, neben *Chlorwasserstoff*, *saures schwefelsaures Natrium* entsteht. stärkerer Hitze vermag dieses saure Salz noch ein zweites Molecül rnatrium zu zersetzen, indem es durch Austausch auch des zweiten Wasseratoms gegen Metall in *neutrales schwefelsaures Natrium* übergeht*):

$$SO_4HNa + NaCl = SO_4Na_2 + HCl \qquad (2)$$

Gesammtwirkung lässt sich daher ausdrücken durch die schon früher etheilte Gleichung

$$SO_4H_2 + 2NaCl = SO_4Na_2 + 2HCl \qquad (3)$$

diese Verhältnisse pflegt man bei der Darstellung des Chlorwasserstoffs rossen auch einzuhalten. Bei Versuchen im Kleinen und bei Benutzung Glassgefässen ist es jedoch vorzuzuziehen, die Materialien in dem durch hung (1) gegebenen Verhältniss anzuwenden.

Um eine anfangs zu stürmische Entwicklung zu vermeiden, mildert man die ung der Schwefelsäure durch Verdünnung mit $1/_3$ ihres Gewichts Wasser. Im en bedient man sich genau des Apparats, wie er für die Darstellung des s beschrieben wurde und fängt das Gas, welches schwerer ist als Luft, in ämlichen Weise auf (s. Fig. 24 u. 25, S. 129 u. 130). Auch kann man das über Quecksilber aufsammeln, nicht aber über Wasser, welches reichliche gen absorbirt. — Will man ganz trocknes Chlorwasserstoffgas haben, so genügt mit concentrirter Schwefelsäure gefüllte Waschflasche, und auch diese ist entlich, wenn man möglichst concentrirte Säure auf grobe Stücke von geschmolm Kochsalz wirken lässt, wodurch nebenbei eine sehr gleichmässige Entwick- erzielt wird.

239. Eigenschaften. Der Chlorwasserstoff ist ein farbloses Gas, welches der Luft dicke Nebel verbreitet; von stechend saurem Geruch, ätzend iger Wirkung. Nicht brennbar. Lackmus stark röthend, daher der Name brwasserstoffsäure.

An vollkommen trockner Luft raucht das Gas nicht; die Nebel rühren von srigem Chlorwasserstoff her, welcher beim Zusammentreffen mit Luftfeuchtig- entsteht und, weil weniger flüchtig, zu Bläschendampf condensirt wird. Die cheinung beruht mithin auf ganz ähnlicher Ursache wie das Rauchen der Salsäure (§ 166).

Das Gas ist schwerer als Luft; Gasdichte gegen Wasserstoff: 18,25. d erst unter einem Druck von 30—40 Atmosphären flüssig. Von Wasser l es mit grösster Leichtigkeit absorbirt; fast so reichlich und unter den lichen Erscheinungen wie Ammoniakgas (§ 207). 1 Volum kaltes Wasser mt gegen 400 Volume Chlorwasserstoff auf.

240. Die wässrige Lösung des Chlorwasserstoffs, wässrige Chlorserstoffsäure oder im gewöhnlichen Leben **Salzsäure** genannt, erhält durch längeres Einleiten des Gases in Wasser, wobei für gute Abkühlung

---

*) Man vergleiche die analogen Vorgänge bei der Darstellung der Salpeter- (§ 165, 172).

Sorge zu tragen ist. (Apparat und Vorsichtsmassregeln sind die nämlichen, wie bei der Darstellung von Salmiakgeist beschrieben, § 211).

Die Auflösung ist farblos, schwerer als Wasser und um so schwerer, je mehr Gas sie enthält. Die in der Kälte gesättigte Lösung besitzt das spec. Gewicht 1,2 und enthält gegen 40 Procent Chlorwasserstoff; sie raucht an der Luft und riecht wie das Gas, von welchem schon bei gewöhnlicher Temperatur ein ansehnlicher Theil wieder abdunstet. Beim Erhitzen entweicht Chlorwasserstoffgas in reichlichen Mengen; der Siedepunkt steigt fortwährend bis die Temperatur 110° erreicht ist. Von da ab destillirt eine wässrige Säure unverändert über, welche das spec. Gewicht 1,1 besitzt und noch 20 Procent Chlorwasserstoff enthält.*)

Die wässrige Lösung des Chlorwasserstoffs reagirt, wie das Gas, stark sauer, wirkt in concentrirtem Zustand stark ätzend, zerstört die Haut und andre organische Substanzen und greift die meisten Metalle an.

241. Chemischer Charakter. Der Chlorwasserstoff verhält sich in jeder Beziehung wie eine starke Säure. Es bietet uns das Beispiel einer sauerstofffreien Verbindung, die demungeachtet mit allen Eigenschaften der Säuren ausgestattet ist. Die Einwirkung des Chlorwasserstoffs auf Metalle, auf Basen oder basische Oxyde entspricht durchaus der der übrigen Säuren: allemal tritt dabei Metall an die Stelle des *Wasserstoffs* der Säure.

Demgemäss besitzt die Salzsäure die Fähigkeit, ganz ähnlich wie z. B. die Schwefelsäure, gewisse Metalle wie Zink, Eisen u. s. w. aufzulösen, unter Entwicklung von Wasserstoffgas (vergl. § 129[2]):

$$\underset{\text{Schwefelsäure}}{SO_4H_2} + \underset{\text{Zink}}{\overset{II}{Zn}} = \underset{\text{Schwefelsaur. Zink}}{SO_4\overset{II}{Zn}} + \underset{\text{Wasserstoff}}{H_2}$$

$$\underset{\text{Chlorwasserstoffsäure}}{2ClH} + \underset{\text{Zink}}{\overset{II}{Zn}} = \underset{\text{Chlorzink}}{Cl_2\overset{II}{Zn}} + \underset{\text{Wasserstoff.}}{H_2}.$$

Die hieraus hervorgehenden „Salze" der Chlorwassersäure besitzen die grösste Aehnlichkeit mit den entsprechenden Salzen der Sauerstoffsäuren. Da [redacted]

Säuren **Haloïdsäuren**, die entsprechenden Salze **Haloïdsalze**. Haloïdsalze sind demnach gleichbedeutend mit den Metallverbindungen der Halogene. Beispiele:

Halogene: Die Elemente *Chlor, Brom, Jod, Fluor*.
Haloïdsäuren: *Chlorwasserstoff, Bromwasserstoff* etc.
Haloïdsalze: *Chlorcalcium, Jodkalium* etc.

243. Verhalten gegen Basen. Auf Basen und basische Oxyde wirkt Chlorwasserstoff (wie auch die übrigen Haloïdsäuren) ganz entsprechend den Sauerstoffsäuren: allemal wird Wasserstoff gegen Metall ausgetauscht, nur dass im einen Falle ein **Sauerstoffsalz**, im andern ein **Haloïdsalz** sich bildet. Beispiele:

$$\underset{\textit{Natriumhydroxyd}}{NaHO} + \underset{\textit{Salpetersäure}}{NO_3H} = \underset{\textit{Salpetersaur. Natrium}}{NO_3Na} + \underset{\textit{Wasser}}{H_2O}$$

$$\underset{\textit{Natriumhydroxyd}}{NaHO} + \underset{\textit{Chlorwasserstoffsäure}}{ClH} = \underset{\textit{Chlornatrium}}{ClNa} + \underset{\textit{Wasser}}{H_2O}$$

$$\underset{\textit{Kupferoxyd}}{CuO} + \underset{\textit{Schwefelsäure}}{SO_4H_2} = \underset{\textit{Schwefelsaur. Kupfer}}{SO_4\overset{II}{Cu}} + \underset{\textit{Wasser}}{H_2O}$$

$$\underset{\textit{Kupferoxyd}}{CuO} + \underset{\textit{Chlorwasserstoffsäure}}{2ClH} = \underset{\textit{Kupferchlorid}}{Cl_2\overset{II}{Cu}} + \underset{\textit{Wasser.}}{H_2O.}$$

Versuche: Schwarzes *Kupferoxyd*, in Wasser völlig unlöslich, löst sich in wässriger Chlorwasserstoffsäure mit Leichtigkeit auf, die grüne Flüssigkeit enthält Chlorkupfer. — Eine Lösung von *Natriumhydroxyd* (Natronlauge) wird mit verdünnter Salzsäure allmählig, zuletzt tropfenweise versetzt, unter zeitweiser Prüfung mit rothem und blauem Lackmuspapier. Es tritt ein Moment ein, wo die Flüssigkeit beide Papiere unverändert lässt. Wird dieselbe jetzt eingedampft oder freiwilliger Verdunstung überlassen, so scheiden sich kleine würfelförmige Krystalle aus, welche alle Eigenschaften des gewöhnlichen Kochsalzes besitzen.

Die Chlorwasserstoffsäure — und dasselbe gilt von den übrigen Haloïdsäuren — besitzt gleich den Sauerstoffsäuren die Fähigkeit, die Eigenschaften der Basen, mit denen sie in Wechselwirkung tritt, aufzuheben, zu neutralisiren; die Haloïdsalze sind wie die Sauerstoffsalze meist ohne Wirkung auf Lackmusfarbstoff, sie reagiren neutral.

244. Mit den **Hyperoxyden** der Metalle (§ 98) entwickelt der Chlorwasserstoff, namentlich beim Erwärmen, freies *Chlor*, da die entsprechenden **Hyperchloride**, welche zunächst aus der Wechselwirkung hervorgehen, sehr unbeständige Verbindungen sind (vergl. § 230[a]).

245. Verhalten gegen Salze; Nachweis der Chlorwasserstoffsäure. Als kräftig wirkende Säure vermag der Chlorwasserstoff in vielen Fällen die Zersetzung von Salzen herbeizuführen; es gilt dies namentlich von den Salzen derjenigen Säuren, welche nur schwach ausgeprägt sauren Charakter besitzen. (So werden z. B. die Salze der *Kohlensäure* schon bei gewöhnlicher Temperatur und selbst durch sehr verdünnte Salzsäure mit Leichtigkeit zerlegt, worüber später das nähere.)

Salze stärkerer Säuren werden durch Chlorwasserstoff nur dann vollständig zersetzt, wenn das betreffende Haloïdsalz eine **unlösliche** Verbindung darstellt. Eine Auflösung von *salpetersaurem Silber* gibt mit Chlorwasserstoff-

säure sogleich einen weissen Niederschlag von unlöslichem *Chlorsilber*, während Salpetersäure in Lösung verbleibt:

$$\underset{\text{Salpetersaur. Silber}}{NO_3Ag} + \underset{\text{Chlorwasserstoff}}{HCl} = \underset{\text{Salpetersäure}}{NO_3H} + \underset{\text{Chlorsilber.}}{AgCl.}$$

Die Entstehung des Chlorsilberniederschlags, welcher durch eine käseartige Beschaffenheit, Löslichkeit in Salmiakgeist, sowie durch die im Licht bald eintretende Schwärzung von anderen Niederschlägen sich unterscheidet, bietet ein wichtiges Erkennungsmittel der Salzsäure und gestattet die kleinsten Spuren derselben nachzuweisen.

Uebrigens kommt diese Reaction nicht blos der freien Chlorwasserstoffsäure zu, sondern auch ihren Salzen, den Chlormetallen. In letzterem Falle bildet sich neben Chlorsilber selbstverständlich nicht Salpetersäure, sondern ein neues (gelöst bleibendes) Salz dieser Säure:

$$\underset{\text{Salpetersaures Silber}}{NO_3Ag} + \underset{\text{Chlornatrium}}{NaCl} = \underset{\text{Salpetersaur. Natrium}}{NO_3Na} + \underset{\text{Chlorsilber.}}{AgCl}$$

246. Natürliches Vorkommen; Bedeutung und Anwendung. Chlorwasserstoff als solcher findet sich in der Natur nur sparsam vertreten, so z. B. in den gasförmigen Ausströmungen der Vulkane. Kleine Mengen sehr verdünnter Salzsäure bilden einen regelmässigen Bestandtheil des Magensaftes, sind für den Verdauungsprocess unentbehrlich und verdanken ihre Entstehung dem Kochsalz der eingenommenen Nahrung.

247. Bei chemischen Arbeiten findet die Salzsäure tagtägliche Anwendung; für ihren massenhaften Verbrauch zu gewerblichen Zwecken, wobei völlige Reinheit meist nicht erforderlich, stellt man sie in grossem Maasstabe fabriksmässig dar. Da man sich hierbei statt der zerbrechlichen Glasgeräthe grosser gusseiserner Entwicklungsapparate bedient, so ist die gewöhnliche Säure des Handels meist etwas eisenhaltig und dadurch mehr oder wenig gelb gefärbt. Auch pflegt sie etwas Schwefelsäure, sowie mechanisch mit übergerissene Salztheile zu enthalten. Sehr gewöhnlich findet man darin *Arsen*, welches der (meistens arsenhaltigen) rohen Schwefelsäure entstammt. — Weitaus die grösste Menge der im Handel vorkommenden Salzsäure wird [redacted]

ies Chlor (und mehr noch das in statu nascendi befindliche) wirkt kanntlich sehr energisch auf die Metalle ein, und die Anwendung von asser liefert uns daher ein bequemes Mittel, auch solche Metalle in zu überführen, welche (wie Gold, Platin und einige andre) durch e allein nicht angegriffen werden, da sie nicht im Stande sind, den stoff aus seiner Verbindung mit Chlor zu verdrängen.

. **Chlor und Sauerstoff**, wiewohl sie sich nicht direct mit einander en lassen, liefern auf Umwegen eine ganze Reihe von Verbindungs- nämlich

Chormonoxyd Cl_2O *Chorpentoxyd* Cl_2O_5
Chlortrioxyd Cl_2O_3 *Chlorheptoxyd* Cl_2O_7
Chlorperoxyd Cl_2O_4.

: ersichtlich, sind diese Verbindungen den Sauerstoffverbindungen des fs (§ 162) ähnlich zusammengtsetzt, nur dass die dem Stickoxyd corre- de Verbindung (ClO) fehlt, während andrerseits eine dem Chlorheptoxyd Stickstoffverbindung (N_2O_7) nicht existirt. — Auch der chemische Charakter sich in mancher Beziehung dem der Stickstoffoxyde an; die Chloroxyde r Mehrzahl nach säurebildender Natur, im übrigen aber noch weit unbe- r, als die betreffenden Stickstoffverbindungen.

1. Chlorpentoxyd Cl_2O_5
(*Chlorsäureanhydrid*).

. Diese Verbindung, welche dem Stickstoffpentoxyd oder Salpeter- ydrid entspricht, ist so unbeständig, dass sie als solche überhaupt cht dargestellt werden konnte. Wir erschliessen ihre Existenz aus stenz einer entsprechenden Säure, der

1a. Chlorsäure ClO_3H,

sich auffassen lässt als hervorgegangen aus *Chlorpentoxyd* durch Auf- ler Elemente des *Wassers:*

$$Cl_2O_5 + H_2O = Cl_2O_6H_2, \text{ d. i. 2mal } ClO_3H.$$

. Darstellung. Ein Voigang, bei welchem Chlorsäure direct gebildet ist bis jetzt nicht bekannt: ihrer Darstellung muss zunächst die Ge- ; chlorsaurer Salze (s. w. unten) vorausgehen. — Beim Erwärmen irer Salze mit *Schwefelsäure* (nach Analogie der Salpetersäuregewinnung, erhält man nicht Chlorsäure, sondern später näher zu betrachtende ingsprodukte derselben, welche schon bei geringem Anlass mit Heftig- plodiren und diesen Versuch zu einem sehr gefahrvollen machen. enwart von Wasser ist die Chlorsäure etwas beständiger, und aus srigen Lösung eines ihrer Salze kann man daher, durch Zusatz einer n Säure, die Chlorsäure frei machen. Am geeignetsten hierzu ist das *re Baryum.* Eine Auflösung dieses Salzes wird mit verdünnter *Schwefel-* o lange versetzt, als dadurch noch ein Niederschlag entsteht. Der Niederschlag ist völlig unlösliches *schwefelsaures Baryum*, und die

darüber stehende farblose Flüssigkeit enthält lediglich ***Chlorsäure*** (vorausgesetzt, dass ein Ueberschuss an Schwefelsäure vermieden wurde).

$$(ClO_3)_2\overset{II}{Ba} + SO_4H_2 = SO_4\overset{II}{Ba} + 2ClO_3H.$$

Durch Eindunsten unter der Luftpumpe lässt sich die Lösung soweit concentriren, dass sie etwa 40% Chlorsäure enthält; reine, von Wasser völlig befreite Chlorsäure konnte bis jetzt noch nicht dargestellt werden.

252. Eigenschaften. Auch in wässriger Lösung ist die Chlorsäure noch recht unbeständig; schon beim Erwärmen auf 40° C erfährt sie Zersetzung (in ***Chlor***, ***Sauerstoff*** und ***Ueberchlorsäure***). Sie wirkt als heftiges Oxydationsmittel: ihre concentrirte Lösung entzündet Phosphor, Schwefel, Alkohol etc. Selbst Papier fängt Feuer, wenn man dasselbe, mit der Lösung benetzt, bis zum Trocknen sich selbst überlässt.

Chlorsäure und ***Chlorwasserstoffsäure*** zersetzen sich gegenseitig in der Weise, dass *Wasser* gebildet und sämmtliches *Chlor* in Freiheit gesetzt wird:

$$ClO_3H + 5HCl = 3H_2O + 6Cl.$$

Im übrigen besitzt die Verbindung die bekannten Eigenschaften der Säuren, sie schmeckt scharf sauer, röthet Lackmus und neutralisirt Basen unter Bildung chlorsaurer Salze. Die Chlorsäure ist (wie schon ihre der Salpetersäure entsprechende Zusammensetzung andeutet) eine 1basische Säure.

253. Chlorsaure Salze (Chlorate) werden meist auf Umwegen erhalten, da sie ihrerseits erst das Material für die Gewinnung der Chlorsäure abgeben. Lässt man freies Chlor auf starke Basen: als Kaliumhydroxyd, Calciumhydroxyd u. s. w. in der Wärme einwirken, so werden gleichzeitig Chlormetalle und chlorsaure Salze — Chloride und Chlorate — gebildet.

Leitet man z. B. ***Chlorgas*** in eine concentrirte und warme Lösung von ***Kaliumhydroxyd*** (Aetzkali), so entstehen ***Chlorkalium*** und ***chlorsaures Kalium*** (nebst ***Wasser***):

$$6KHO + 6Cl = 3H_2O + 5KCl + ClO_3K.$$

Das chlorsaure Kalium, eine ziemlich schwerlösliche Verbindung, scheidet sich alsbald in Krystallen aus und kann somit leicht von dem in Lösung ver-

[redacted]

Gefahr zu zeigen, verreibe man wenige Körnchen chlorsaures Kalium mit Schwefel in einer starken Reibschale: es entstehen heftige, peitschenknallähnliche Detonationen.)

255. Mit concentrirter *Schwefelsäure* zusammengebracht, liefern die Chlorate, wie schon erwähnt, nicht Chlorsäure, sondern Zersetzungsprodukte derselben; darunter das wegen ausnehmender Explodirbarkeit höchst gefährliche *Chlorperoxyd* (s. w. u.). Es ist daher jede Berührung chlorsaurer Salze mit Schwefelsäure wohl zu vermeiden.

Chlorsaure Salze finden in der Feuerwerkerei und Streichhölzerfabrikation vielfache Anwendung.

2. *Chlorheptoxyd* Cl_2O_7
(*Ueberchlorsäureanhydrid*).

256. Diese höchste Oxydationsstufe des Chlors ist für sich eben so wenig bekannt wie die vorige, dagegen kennt man die zugehörige

2ª. *Ueberchlorsäure* ClO_4H
($Cl_2O_7 + H_2O = Cl_2O_8H_2$, d. i. 2mal ClO_4H).

257. Darstellung: Der von Chlorsäure analog, nämlich durch Zerlegung von *überchlorsaurem Baryum* mittelst verdünnter *Schwefelsäure;* oder auch (nach Art der Salpetersäuregewinnung) durch behutsame Destillation von überchlorsaurem Kalium mit concentrirter Schwefelsäure.

Eigenschaften: Farblose, ölige, äusserlich der Schwefelsäure ähnliche, ätzend stark saure Flüssigkeit. Siedet bei 110° und kann, wiewohl unter theilweiser Zersetzung, destillirt werden. Erhitzt sich in Berührung mit Wasser und bildet damit krystallisirbare Hydrate.

Die Ueberchlorsäure ist von allen Chlor-Sauerstoffverbindungen am beständigsten, aber immer noch sehr zersetzlich. Sie überträgt ihren Sauerstoff mit Leichtigkeit auf oxydirbare Substanzen und explodirt in Berührung mit Phosphor, Papier, Kohle etc. — Als starke, 1basische Säure neutralisirt sie Basen und bildet

258. Ueberchlorsaure Salze (Hyperchlorate). Diese werden am einfachsten aus den chlorsauren erhalten. Erhitzt man *chlorsaures Kalium* zum Schmelzen und lässt dasselbe in möglichst gelinder Hitze Sauerstoff entwickeln, so wird die anfangs dünnflüssige Masse bald zähe, und die Sauerstoffentbindung lässt nach. Unterbricht man jetzt die Operation, so besteht der Rückstand aus *Chlorkalium* und *überchlorsaurem Kalium* ($2ClO_3K = KCl + ClO_4K + O_2$). Durch kaltes Wasser kann das leichtlösliche Chlorkalium von dem weit schwerer löslichen Hyperchlorat geschieden, und letzteres sodann durch Umkrystallisiren gereinigt werden. Das Kaliumhyperchlorat dient als Ausgangspunkt für die meisten anderen überchlorsauren Salze.

Die überchlorsauren Salze verhalten sich den chlorsauren ähnlich, sind aber beständiger. Sie entwickeln erst bei stärkerem Erhitzen — dann aber sehr reichlich — Sauerstoff und hinterlassen Chlormetall. Mit Schwefel, Kohle und andern brennbaren Substanzen geben sie leicht entzündliche und lebhaft abbrennende Gemenge, die indess durch Reibung oder Stoss minder leicht explodiren und gefahrloser zu handhaben sind, als die mit chlorsauren Salzen bereiteten. — Dienen gleichfalls zu Feuerwerkszwecken etc.

3. *Chlormonoxyd* Cl_2O
(*Unterchlorigsäureanhydrid*).

259. Man erhält diese Verbindung durch Einwirkung von trockenem *Chlor* auf feinzertheiltes *Quecksilberoxyd*, welches sich in einer kühl gehaltenen Glas-

röhre befindet. Ein Theil des Chlors vereinigt sich hierbei mit dem Quecksilber zu *Quecksilberchlorid*, ein anderer mit Sauerstoff zu *Chlormonoxyd*:

$$HgO + 4Cl = HgCl_2 + Cl_2O.$$

Das Chlormonoxyd tritt als Gas auf, welches schon bei mässiger Abkühlung zu einer rothbraunen Flüssigkeit wird. Diese siedet bei 20° C.; der Dampf erinnert in Farbe und Geruch an Chlorgas, wirkt noch stärker als dieses bleichend und zerstört organische Substanzen. — Das Chlormonoxyd zerfällt äusserst leicht in Chlor und Sauerstoff; ganz gelindes Erwärmen, oft schon die Wärme der Hand genügt, diese Zersetzung, und zwar unter starker Explosion, herbeizuführen. Bei gewöhnlicher Temperatur erfolgt Explosion durch Berührung mit Phosphor, Schwefel, Kohle u. a. brennbaren Substanzen. — *Chlormonoxyd* und *Chlorwasserstoff* zersetzen sich gegenseitig geradauf zu *Chlor* und *Wasser*: $Cl_2O + 2HCl = H_2O + 4Cl$.

3ᵃ. *Unterchlorige Säure* ClOH.

260. Darstellung. a) *Chlormonoxyd* wird von *Wasser* reichlich absorbirt zu einer gelben Flüssigkeit, welche *unterchlorige Säure* enthält:

$$Cl_2O + H_2O = Cl_2O_2H_2 = 2ClOH.$$

b) Eine wässrige Lösung dieser Säure kann direct erhalten werden, wenn man *Chlorgas* mit feinzertheiltem *Quecksilberoxyd* und *Wasser* schüttelt. Es bildet sich eine unlösliche Chlorquecksilberverbindung, von welcher man die Lösung der unterchlorigen Säure abfiltrirt.

c) Wenn man die Lösung eines unterchlorigsauren Salzes mit einer genügend verdünnten Säure (am besten Salpetersäure) versetzt und erhitzt, so destillirt wässrige unterchlorige Säure über. Bei Anwendung concentrirterer Säure zersetzt jene sich im Momente des Freiwerdens.

261. Eigenschaften. Die reine unterchlorige Säure ist nicht bekannt, sie konnte bis jetzt nur in wässriger Lösung erhalten werden. Diese besitzt gelbliche Farbe, starken chlorartigen Geruch und wirkt ätzend. In verdünnter Lösung ziemlich beständig, zersetzt sie sich in concentrirterem Zustand, zu-

[redacted]

chlorsaure Salze gebildet.) Wenn man in eine verdünnte und kalte ɛ von *Kaliumhydroxyd Chlor* einleitet, so erfolgt Einwirkung nach der ang:

$$2KHO + 2Cl = KCl + ClOK + H_2O,$$

ı also *Chlorkalium* und *unterchlorigsaures Kalium* (nebst Wasser) sich Eine Flüssigkeit, welche diese beiden — nicht von einander trenn- — Salze enthält, führt im Handel den Namen Bleichlauge*). Be- r noch ist der sogen. Bleichkalk, Chlorkalk, ein entsprechendes ge von *Chlorcalcium* und *unterchlorigsaurem Calcium*.

ɪ3. Eigenschaften und Anwendung. Die gedachten Verbindungen . wie schon gesagt, (an Stelle von Chlorgas oder Chlorwasser) zum hen, zum Vertilgen von Flecken und ähnlichen Zwecken benutzt. Ihre ng beruht darauf, dass unterchlorigsaure Salze schon durch die hsten Säuren zersetzt werden. — Bei Gegenwart verdünnter Säuren diese Salze wie unterchlorige Säuren als solche, d. h. sie geben mit gkeit Chlor wie Sauerstoff ab (§ 261). Mit concentrirterer Säure ssen, entwickeln die Bleichsalze freies *Chlor*, und zwar ihren gesamm- ılorgehalt (vom Chlormetall wie vom unterchlorigsauren Salz):

$$\underbrace{KCl + ClOK} + SO_4H_2 = SO_4K_2 + H_2O + Cl_2.$$

eichsalze liefern daher ein bequemes Mittel, freies Chlor rasch zu er- . Es findet namentlich der Chlorkalk zu Chlorräucherungen in Spitälern sonstigen Desinfectionszwecken (vergl. § 232) häufig Verwendung.

4. Chlortrioxyd Cl_2O_3
(*Chlorigsäureanhydrid*).

4. Entsteht durch Einwirkung schwacher Reductionsmittel auf Chlorsäure ren Salze. *Stickstofftrioxyd* N_2O_3 z. B. reducirt *Chlorsäure* zu *Chlortrioxyd*, es selbst in *Salpetersäure* übergeht: $2ClO_3H + N_2O_3 = 2NO_3H + Cl_2O_3$. hält daher Chlortrioxyd (und dies ist der gewöhnliche Weg der Darstellung) rwärmen von chlorsaurem Kalium mit einem Gemisch von Salpetersäure issem Arsenik — welches (nach § 192 b) Stickstofftrioxyd liefert.

genschaften: Grüngelbes Gas von chlorähnlichem Geruch; bei —20° C. une Flüssigkeit. Bleicht stark, giebt leicht Sauerstoff ab und explodirt mit er Heftigkeit wie Chlormonoxyd. — In Wasser leicht löslich; die Flüssig- thält (da $Cl_2O_3 + H_2O = Cl_2O_4H_2 = 2ClO_2H$):

lorige Säure ClO_2H. Diese ist im reinen Zustande nicht bekannt, verhält wässriger Lösung ähnlich der unterchlorigen Säure und liefert mit Basen lorigsauren Salze (Chlorite), welche ähnlich den chlorsauren, mit ıren Substanzen gemischt, durch Stoss oder Reibung stark explodiren.

5. Chlorperoxyd
$Cl_2O_4 = 2$ mal ClO_2.

ɪ5. Diese sehr gefährliche Verbindung bildet sich bei der Einwirkung trirter *Schwefelsäure* auf *chlorsaures Kalium* (§ 255) und tritt dabei nkelgelbes Gas auf, welches schon bei geringem Erwärmen und oft

---

Oefter enthält die Bleichlauge statt der Salze des Kaliums die entsprechen- triumverbindungen.

ohne wahrnehmbare Veranlassung mit äusserster Heftigkeit explodirt. Durch starke Abkühlung gelingt es, das Gas zu einer rothgelben Flüssigkeit zu verdichten. Die Explosionen beruhen auf der überaus leichten Zersetzbarkeit; mit welcher Leichtigkeit diese Verbindung Sauerstoff abgibt, zeigen schön und gefahrlos die folgenden

Versuche: a) In ein mit Wasser gefülltes Spitzglas werfe man etwas *chlorsaures Kalium* und ein Stückchen gewöhnlichen *Phosphor*, und lasse aus einer tief eingetauchten Pipette oder durch ein geeignetes Trichterrohr concentrirte *Schwefelsäure* tropfenweise hinzufliessen. Das alsbald sich entwickelnde Peroxyd überträgt seinen Sauerstoff sogleich auf den Phosphor und bewirkt eine von glänzendem Licht und prasselndem Geräusch begleitete Verbrennung desselben unter Wasser. — b) Ein (vorsichtig zu bereitendes!) Gemenge von *chlorsaurem Kalium* und *Zucker* entzündet sich augenblicklich, wenn man es mit einer Spur Schwefelsäure befeuchtet.

266. Auch das Chlorperoxyd wird von *Wasser* leicht aufgenommen, es entsteht aber keine ihm eigenthümliche Säure, sondern ein Gemisch von *Chlorsäure* und *chloriger Säure*:

$$Cl_2O_4 + H_2O \text{ gibt nicht } Cl_2O_5H_2, \text{ sondern } ClO_3H + ClO_2H.$$

Es verhält sich mithin diese Verbindung ganz entsprechend dem Stickstoffperoxyd N_2O_4 (§ 200), und darf sie eben so wenig wie letzteres als ein säurebildendes Oxyd im eigentlichen Sinne aufgefasst werden. — Mit Basen liefert das Chlorperoxyd ein Gemenge von chlorsaurem und chlorigsaurem Salz. Der früher übliche Name „*Unterchlorsäure*" ist daher unpassend.

---

267. Chlor und Stickstoff vereinigen sich nicht direct, doch erhält man auf Umwegen eine Verbindung

Chlorstickstoff NCl_3.

Bildungsweise. Diese höchst gefährliche Substanz entsteht allemal, wenn *Ammoniak* oder eine Ammoniakverbindung mit einem Ueberschuss von *Chlor* in Berührung kommt, in welchem Falle das Chlor nicht allein mit dem

[redacted]

höchst durchdringenden, zu Thränen reizenden Geruch aus, welcher mit dem des Chlors nicht leicht zu verwechseln ist. Bei längerem Verweilen unter Wasser oder unter der Flüssigkeit, in welcher er entstanden, verschwindet der Chlorstickstoff bald wieder, indem er sich in noch nicht genau bekannter Weise zersetzt. Rasch erhitzt, durch stärkere Erschütterung, oder in Berührung mit Phosphor, Arsen, Kautschuk, Fett und vielen andern Dingen — oft auch ohne jede wahrnehmbare Veranlassung — zersetzt sich die Verbindung in Chlor und Stickstoff. Die Wirkung dabei ist so heftig, dass starke eiserne Gefässe durch wenige Tropfen Chlorstickstoff zertrümmert werden. Einige Tropfen, in einer Schale unter Wasser zur Explosion gebracht, sollen nicht allein die Schale, sondern mit ihr die Tischplatte durchschlagen!

Seiner chemischen Zusammensetzung nach liesse sich der Chlorstickstoff betrachten als Ammoniak, in welchem sämmtlicher Wasserstoff durch das ebenfalls werthige Element Chlor ersetzt ward.

---

5. Brom

Br = 80.

268. Eigenschaften. Dieses im Jahre 1826 von Balard entdeckte ment steht dem Chlor sehr nahe. Bei gewöhnlicher Temperatur eine fast warze, in dünnen Schichten rothbraune Flüssigkeit, wird es schon in z gelinder Wärme gasförmig. Das Brom besitzt einen chlorartigen, aber h unangenehmeren Geruch (βρωμος, Gestank), greift die Augen stark und wirkt höchst ätzend und zerstörend.

Das flüssige Brom, vom spec. Gew. 3,18 bei 0°, erstarrt bei — 7° C. zu einer allglänzenden, blättrigkrystallinischen (dem Jod ähnlichen) Masse. Es siedet 63° C., liefert aber schon bei gewöhnlicher Temperatur reichliche Dämpfe. r Bromdampf hat dunkel rothbraune Farbe, die Dampfdichte 80 und ist mithin r 5mal schwerer als Luft. — Brom löst sich in etwa 30 Th. Wasser, die gelbe Lösung heisst Bromwasser; in der Kälte entsteht ein dem Chlorhydrat 21) analoges *Bromhydrat* $Br_2 + 10\,H_2O$. — Weit leichter als in Wasser löst das Brom in Alkohol, Aether, Chloroform u. Schwefelkohlenstoff.

269. Das chemische Verhalten des Broms entspricht durchaus dem Chlors, nur das seine Verwandtschaftsäusserungen meist etwas geringer d. Mit *Wasserstoff* geht die directe Vereinigung erst beim Erwärmen, ht aber im Licht vor sich. Mit vielen andern Metalloïden, namentlich aber den meisten Metallen vereinigt es sich direct, zuweilen unter Feuerheinung. — Wasserstoffverbindungen werden durch Brom mit ähnlicher htigkeit zersetzt wie durch Chlor, organische Substanzen zerstört, Farbfe gebleicht; in allen diesen Fällen entsteht *Bromwasserstoff*. — Jodkalium d durch Brom unter Freiwerden des Jods zerlegt, dagegen erfahren die mmetalle, wie auch der Bromwasserstoff, ihrerseits Zersetzung durch Chlor.

270. Darstellung. Freies Brom kommt in der Natur nicht vor; man innt es aus Brommetallen, ganz in der Art und Weise wie Chlor. Man rmt beispielsweise *Bromnatrium* mit *Braunstein* und *Schwefelsäure* und t das überdestillirende Brom in gut gekühlter Vorlage auf:

$$2SO_4H_2 + 2NaBr + MnO_2 = SO_4Na_2 + SO_4Mn + Br_2.$$

271. Vorkommen. Bromverbindungen finden sich zwar spärlich, aber verbreitet und meist in Begleitung der Chlorverbindungen. So findet kleine Mengen *Bromnatrium* (u. andrer Brommetalle) als Begleiter des

Kochsalzes im Meerwasser [illegible] in den Salzsoolen (besonders reich [illegible] die von Kreuznach [illegible] Auffallend reich daran ist das [illegible] des Todten Meeres. — Da die Brommetalle im allgemeinen leichter [illegible] sind als die entsprechenden Chlorverbindungen, so sammeln sich [illegible] Kochsalz [illegible] Bromverbindungen nach dem Auskrystallisi[illegible] Kochsalzes in der [illegible] an. Die bei der Koch[illegible] [illegible] das gewöhnliche Material für [illegible] des Broms ab; [illegible] Mengen des Elements werden a[illegible] Weise gegenwärtig in Stassfurt gewonnen.

[illegible] Anwendung findet lediglich zu ch[illegible] [illegible] Verbindungen desselben dienen in der Photogr[illegible] [illegible] und zur Darstellung einiger Farben. — In den mei[illegible] [illegible] hat man Spuren von Brom aufgefunden; [illegible] [illegible] noch nicht sicher [illegible].

Die Verbindungen des Brom

[illegible] völlige Analogie mit den entsprechenden Chlorverbindun[illegible] [illegible] *Bromide* genannt.

272. Brom und Wasserstoff bilden die Verbindung

Bromwasserstoff HBr

Bromwasserstoffsäure.

[illegible] Wie [illegible] Bromwasserstoff un[illegible] [illegible] wie der Chlorwasserstoff. — Zur Darstell[illegible] [illegible] Verfahren, wie d[illegible] [illegible] Chlorwasserstoff zum Ziel führte (§ 238), nicht ver[illegible] [illegible] durch Schwe[illegible] [illegible] durch die Schwe[illegible] [illegible] Material für den vorliegenden [illegible] *Bromphosphor* PBr_3, welcher sich in Berührung mit

[redacted]

las Brom den Schwefel aus seiner Verbindung verdrängt, scheidet als unlöslich aus und kann durch Filtration von der wässrigen Säure den.

romwasserstoff ist weniger beständig als Chlorwasserstoff, er wird unter Freiwerden des Broms zersetzt. — Auch mit concentrirter e erfolgt Zersetzung (s. oben): unter Ausscheidung des Broms Wasserstoff auf die Schwefelsäure ein und reducirt dieselbe zu *äure*:

$$SO_4H_2 + 2HBr = SO_3H_2 + H_2O + Br_2{}^{*}).$$

nte Schwefelsäure wirkt nicht auf Bromwasserstoff ein, und dadurch rlich, dass in verdünnten Lösungen Vorgänge stattfinden, welche der obiger Gleichung entsprechen:

$$SO_3H_2 + H_2O + Br_2 = SO_4H_2 + 2HBr;$$

en: *schweflige Säure* wird durch *Brom* bei Gegenwart von *Wasser* in reichere *Schwefelsäure* verwandelt, unter Bildung von *Bromwasserstoff*. nderen Fällen kann Brom, bei Gegenwart von Wasser, als (indirectes) mittel wirken, genau wie Chlor (§ 229), wenn auch minder energisch.

gen Metalle und Basen verhält sich die Bromwasserstoffsäure hlorwasserstoff: unter Auftreten von Wasserstoff im einen, von anderen Fall, werden Salze der Bromwasserstoffsäure gebildet. ichbedeutend sind mit „Brommetallen", so rechnet man das Brom genen, seine Wasserstoffverbindung zu den Haloïdsäuren, seine lungen zu den Haloïdsalzen (vergl. § 242).

erlösung geben Bromwasserstoffsäure oder lösliche Brommetalle einen von unlöslichem *Bromsilber* AgBr; derselbe ist dem Chlorsilber (§ 245) gelblich gefärbt, weniger lichtempfindlich und schwer löslich in

om **und Sauerstoff** gehen nur auf indirectem Wege Verbin- einander ein. Man kennt 3 Säuren des Broms, welche den be- lorverbindungen analog sind und ganz ähnliche Eigenschaften e denselben zu Grunde liegenden säurebildenden Oxyde (Säure- eissen:

onoxyd Br_2O, *Brompentoxyd* Br_2O_5, *Bromheptoxyd* Br_2O_7;

für sich noch nicht dargestellt werden.

e BrO_3H (dem Pentoxyd entsprechend) ist der Chlorsäure sehr ähn- genau in derselben Weise aus bromsauren Salzen erhalten. Letztere log den chlorsauren; *bromsaures Kalium* z. B. — neben *Bromkalium* — n von *Brom* in heisser *Kalilauge***):

$$6KHO + 6Br = 5KBr + BrO_3K + 3H_2O.$$

das Brom gegen Sauerstoff merklich stärkere Verwandtschaft besitzt vermag es dieses Element aus seinen Sauerstoffverbindungen zu ver- *orsäure* und *Brom* liefern daher *Bromsäure* und freies *Chlor*:

$$ClO_3H + Br = BrO_3H + Cl.$$

Weise erhält man die (dem Heptoxyd entsprechende) *msäure* BrO_4H durch Behandeln der *Ueberchlorsäure* mit *Brom*:

$$ClO_4H + Br = BrO_4H + Cl.$$

mbeständige schweflige Säure SO_3H_2 zerfällt alsbald in *Wasser* und , daher die Gleichung richtiger lautet:

$$SO_4H_2 + 2HBr = SO_2 + 2H_2O + Br_2.$$

auge, Natronlauge nennt man gemeinhin die wässrige Lösung von yd, Natriumhydroxyd.

Unterbromige Säure $BrOH$ (dem Monoxyd entsprechend) **wirkt wie die chlorige Säure stark bleichend und wird ganz ähnlich wie diese erhalten.** selbe gilt von den unterbromigsauren Salzen.

Sämmtliche Säuren des Broms, wie auch die zugehörigen Salze, gel ähnlicher Leichtigkeit Sauerstoff ab wie die betreffenden Chlorverbindung zählen daher zu den starken Oxydationsmitteln.

276. Brom und Stickstoff liefern (nur indirect) ***Bromstickstoff*** NB dem Chlorstickstoff ähnliche, fast eben so heftig explodirende Verbindung.

Brom und Chlor vereinigen sich direct und geben ***Chlorbrom***, ein gelbe, sehr flüchtige, nach Chlor und Brom riechende Flüssigkeit von noc genau bekannter Zusammensetzung.

6. Jod

J = 127.

277. Eigenschaften. Das Jod, im Jahre 1811 von Courto deckt, schliesst sich in fast jeder Beziehung den beiden vorigen El eng an. Es ist bei gewöhnlicher Temperatur fest, leicht zerreiblich, i bischen Pyramiden krystallisirbar, meist jedoch in tafelförmigen Kr oder blättrig krystallinisch auftretend; von grauschwarzer Farbe und ähnlichem Glanz. Spec. Gew. 4,95. — Jod schmilzt bei 107° und siede 200° C. Der Dampf besitzt eine prachtvoll violette Farbe (daher de von ἰώδης, veilchenblau) und ist fast 9mal schwerer als Luft (Damp 127). Schon bei gewöhnlicher Temperatur verflüchtigt sich das Jod rasch; beim Erwärmen liefert es noch weit unter dem Schmelzpunkt wähnten Dämpfe, die sich an kälteren Gegenständen zu kleinen, glä Krystallen verdichten. Jod ist demnach sublimirbar (§ 54). Es besit [redacted]

kalium z. B.) geben die Reaction erst dann, wenn man einen Stoff hinzu-gt, welcher durch Zersetzung das Jod freimacht. In der Art wirken ausser lor und Brom u. a. auch Ozon und salpetrige Säure (§§ 113; 196). — Um-kehrt liefert Jod ein höchst werthvolles Mittel zur Erkennung von Stärke.

280. Darstellung. a) Man gewinnt das Jod (ganz ähnlich wie Chlor l Brom) durch Zerlegen von Jodmetallen mittelst Braunstein und Schwefel-ure:

$$2SO_4H_2 + 2NaJ + MnO_2 = SO_4Na_2 + SO_4Mn + J_2$$

hwefelsäure *Jodnatrium* *Manganhyperoxyd.* *Schwefels. Natrium* *Schwefels. Mangan* *Jod.*

Im Grossen dienen bei dieser Operation gusseiserne Kessel mit bleiernem m; das übergehende Jod wird in einem System passend verbundener Vorlagen Glas oder Thon verdichtet. Uebrigens ist man bei der fabrikmässigen Dar-ung (da reine Jodverbindungen erst mit Hülfe des fertigen Jods gewonnen len können) auf ein unreines Material angewiesen, welches neben Jodmetallen reichlich anderweitige Salze, namentlich aber Chloride (Kochsalz etc.) ent-Um aus derartigem Material (vergl. w. u.) reines Jod zu erhalten, muss die Menge der anzuwendenden Schwefelsäure so bemessen, dass sie nur eben Zersetzung der (leichter zerlegbaren) Jodverbindungen hinreicht. Im anderen würde sich auch Chlor entwickeln und die Bildung von *Chlorjod* veranlassen.

b) Auch kann man zur Gewinnung des Jods Chlorgas in die wässrige ing der Jodmetalle einleiten, wobei sich das freiwerdende Jod, seiner rerlöslichkeit halber, als Niederschlag ausscheidet:

$$KJ + Cl = KCl + J.$$

Ein Ueberschuss von Chlor muss vermieden werden, weil sonst lösliches Chlor-entstehen würde. Das erhaltene Jod wird durch Sublimation gereinigt.

281. Vorkommen: ziemlich sparsam und niemals im freien Zustand. *natrium*, *Jodkalium*, *Jodmagnesium* etc. finden sich als gelegentliche, aber er nur spärliche Begleiter des Kochsalzes, so in verschiedenen Mineral-llen und im Meerwasser. Letzteres ist so arm an Jod, dass der directe hweis nur gelingt, wenn man unverhältnissmässig grosse Mengen des ssers verarbeitet, was für die praktische Gewinnung nicht lohnend sein de. Dennoch entstammt das im Handel vorkommende Jod fast ausschliess-dem Meerwasser. — Weit reichlicher nämlich, als im Meerwasser selbst et man Jod in gewissen Seepflanzen (insbesondere den Fucus- oder garten) und Seethieren (im Badeschwamm und zahlreichen Fischen — er auch im Leberthran). Möglich, dass diese Organismen etwas Jod zu n Lebensverrichtungen nöthig haben; jedenfalls besitzen sie die Fähigkeit, selbe aus dem Wasser aufzunehmen und festzuhalten, in ihrem Körper chsam zu concentriren. An den Küsten Englands und Frankreichs zumal den die erwähnten Seepflanzen in Masse gesammelt und verbrannt. Die ltene Asche (unter dem Namen Kelp oder Varec früher hauptsächlich Sodagewinnung benutzt) enthält Jod genug, um dessen Gewinnung zu ien. Beim Auslaugen der Asche mit Wasser gehen neben Kochsalz und eren Salzen auch die Jodverbindungen in Lösung, die dann in der oben chriebenen Weise auf Jod verarbeitet werden.

Als seltenes Mineral trifft man mitunter *Jodsilber*. Auch der rohe Chilisalpeter ürliches salpetersaures Natrium) enthält meist etwas Jod, und wird solches der Reinigung des Salpeters als Nebenproduct gewonnen.

282. Anwendung. Jod und Jodverbindungen finden, ausser zu che-

mischen Zwecken, Anwendung in der Medicin (**Hauptmittel gegen Kropf** Scropheln), in der Photographie und zur Darstellung **gewisser Farben.**

Verbindungen des Jods.

283. Sie werden im allgemeinen *Jodide* genannt und besitzen n grosse Aehnlichkeit mit den entsprechenden Chlor- und Bromverbindun **Jod und Wasserstoff** liefern

Jodwasserstoff HJ
(*Jodwasserstoffsäure*).

Darstellung: Durch directe Vereinigung nicht zu bewerkstelligen; e sowenig durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Jodmetalle nach Art Chlorwasserstoffs, da Jodwasserstoff noch leichter als die Bromverbin durch Schwefelsäure zersetzt wird (vergl. § 272). — Man gewinnt den wasserstoff nach Art des Bromwasserstoffs, durch Zersetzung von *Jodpho* (PJ_3) mit *Wasser*, wobei zugleich *phosphorige Säure* gebildet wird

$$PJ_3 + 3H_2O = 3HJ + PO_3H_3.$$

Wendet man nicht mehr Wasser an, als zur Zersetzung erforderlic erhält man den Jodwasserstoff als Gas, während die phosphorige S zurückbleibt.

Eigenschaften. Farbloses, an der Luft rauchendes Gas von s saurer Beschaffenheit, dem Chlor- und Bromwasserstoff sehr ähnlich; Wasser in grosser Menge absorbirbar. — Die wässrige Jodwasserst säure kann auch erhalten werden durch Einleiten von *Schwefelwassers* gas in Wasser, in welchem fein zerriebenes *Jod* vertheilt wurde. (Der gang entspricht genau der Bildung der Bromwasserstoffsäure, § 272).

284. Jodwasserstoff ist weit unbeständiger, als Chlor- und Bromwa stoff. Er wird, unter Freiwerden des Jods, durch Chlor oder Brom bei

Die Jodmetalle sind zwar im allgemeinen beständiger als die Jod-sserstoffsäure, immer aber verhältnissmässig leicht zersetzbar. Die Zer-tzung, unter Abscheidung des Jods, erfolgt durch Chlor, Brom und viele ydirende Substanzen: wie Ozon, salpetrige Säure etc.; von dem bezüglichen rhalten des *Jodkaliums* und darauf gegründeter Anwendung ist bereits hrfach die Rede gewesen (vergl. §§ 113; 196; 228).

Mit Silberlösung geben Jodwasserstoffsäure und lösliche Jodmetalle einen dem omsilber (§ 274) sehr ähnlichen Niederschlag von *Jodsilber*.

286. Jod und Sauerstoff vereinigen sich zwar nicht direct, doch sind e auf Umwegen zu erhaltenden Verbindungen merklich beständiger, als die tsprechenden des Chlors und Broms; von den drei unter sich so ähnlichen menten besitzt das Jod die stärkste Verwandtschaft zum Sauerstoff. Man nt 2 säurebildende Oxyde (Anhydride) und die zugehörigen Säuren:

Jodpentoxyd J_2O_5	*Jodsäure* JO_3H
Jodheptoxyd J_2O_7	*Ueberjodsäure* JO_4H.

1). *Jodpentoxyd* J_2O_5 (*Jodsäureanhydrid*) wird erhalten durch schwaches Er-en der *Jodsäure*, wobei diese die Elemente des Wassers entlässt: $2\,JO_3H = J_2O_5 + H_2O$. — Weisses krystallinisches Pulver, bei 300° C. in Jod und Sauer-f zerfallend. In Berührung mit Wasser geht das Anhydrid über in

Jodsäure JO_3H. Dieselbe kann, ähnlich wie Chlor- und Bromsäure, aus ihren zen dargestellt werden. Uebrigens besitzt das Jod hinlängliche Verwandt-aft zum Sauerstoff, um dieses Element andern, loseren Verbindungen zu ent-hen. *Jod* zersetzt daher *Chlorsäure* (und Bromsäure), indem es das *Chlor* (oder m) aus seiner Stelle verdrängt:

$$ClO_3H + J = JO_3H + Cl.$$

Auch durch Erwärmen mit concentrirter *Salpetersäure* lässt sich das Jod zu säure oxydiren; jene giebt hierbei nur einen Theil ihres Sauerstoffs ab, indem die bekannten rothen Dämpfe entwickeln (§ 169).

Eigenschaften. Die Jodsäure bildet farblose Krystalle des rhombischen tems, reagirt stark sauer und ist erheblich beständiger, als Chlor- u. Bromsäure. der Hitze gibt sie zunächst Wasser aus und hinterlässt Jodpentoxyd, das dann stärkerem Erhitzen in Jod und Sauerstoff zerfällt. An oxydirbare Substanzen t die Jodsäure Sauerstoff ab, aber weniger leicht als Chlor- u. Bromsäure.

Jodsaure Salze entstehen durch Neutralisation der Säure mit Basen, sowie h (neben Jodmetallen) wenn man freies Jod mit starken Basen zusammenbringt. Einwirkung ist der von Chlor oder Brom (§§ 253; 275) ganz analog und ver-t nach der Gleichung:

$$6\,KHO + 6\,J = 5\,KJ + JO_3K + 3\,H_2O.$$

Die jodsauren Salze besitzen grosse Aehnlichkeit mit denen der Chlor- u. msäure, entwickeln in der Hitze Sauerstoff und geben solchen an oxydirbare stanzen leicht ab.

2) *Jodheptoxyd* J_2O_7 (*Ueberjodsäureanhydrid*) entsteht bei vorsichtigem Erhitzen *Ueberjodsäure* ($2\,JO_4H = J_2O_7 + H_2O$). Unbeständige Verbindung, schon mässiger Hitze in *Jodpentoxyd* und *Sauerstoff* zerfallend. — In Berührung mit ser liefert das Jodheptoxyd wiederum

Ueberjodsäure JO_4H, welche am einfachsten erhalten wird durch Zusammen-gen von *Jod* und *Ueberchlorsäure*

$$ClO_4H + J = JO_4H + Cl.$$

Die Ueberjodsäure nimmt leicht Wasser als solches auf, und bildet ein in esslichen Krystallen auftretendes Hydrat $JO_4H + 2\,H_2O$.

Die überjodsauren Salze sind in Wasser meist unlöslich; sie wirken, wie Säure selbst, stark oxydirend.

287. Jod und Stickstoff liefern die dem Chlorstickstoff entsprechende bindung

Jodstickstoff NJ_3.

Bildung: Bei der Einwirkung starker *Ammoniak*flüssigkeit auf theiltes *Jod.* — Eigenschaften: Schwarze, pulverförmige Subst feuchten Zustand verhältnissmässig beständig, trocken dagegen schon geringsten Erwärmung oder der leisesten Erschütterung mit heftiger E in ihre Bestandtheile zerfallend. Häufig erfolgt die Explosion ohne je nehmbare Veranlassung.

Da der Jodstickstoff zwar noch leichter, aber nicht ganz mit der fu Wirkung wie Chlorstickstoff (§ 267) explodirt, und da man es hier leicht Hand hat, mit beliebig kleinen Mengen zu operiren, so kann man die inte Eigenschaften dieser Verbindung ohne Gefahr demonstriren. — Vers kleine Schälchen oder Uhrgläser bringe man je eine Federmesserspitze geriebenen Jods und übergiesse mit möglichst starkem Salmiakgeist. N 1/2 stündiger Einwirkung wird jede Portion für sich auf ein Filter geb mit etwas Wasser nachgewaschen. Noch im feuchten Zustande zerreisst n Filter in mehrere Stücke und lässt dieselben auf einer Unterlage von Fl oder auf einem über einen Rahmen gespannten Tuche an der Luft trocke Sofern nicht schon während des Trocknens Explosionen von selbst eintre man sie herbeiführen durch gelindes Erwärmen der einzelnen Papierstück durch Berührung mit einem Stäbchen, einer Federfahne u. s. w. Im der Explosion beobachtet man deutlich die violetten Dämpfe des frei Jods, im Dunkeln auch eine schwache Feuererscheinung. Die enorm welche die Explosion ausübt, lässt sich im Kleinen sehr schön auf folgen darthun. Auf ein Stück Drahtnetz lege man ein starkes Papier (A oder dergl.) und lasse auf dieser Unterlage ein etwas grösseres Filterstück e man wird alsbald das Muster des Drahtgewebes in das Papier einge letzteres stellenweise durchlöchert finden.

288. Jod und Chlor vereinigen sich direct mit einander und nach dem Mengenverhältniss, die Verbindungen: *Einfach-Chlorjod* . braune, nach ihren Bestandtheilen riechende, in Wasser leicht lösliche F — *Dreifach-Chlorjod* JCl_3 (*Jodtrichlorid*), gelbe Krystallnadeln, beim leicht Chlor abgebend unter Hinterlassung der vorigen Verbindung.

Jod und Brom liefern durch directe Vereinigung *Fünffach-Bromjod* dunkelbraune Flüssigkeit.

ıat schliesslich die Anwendung von Gefässen aus Flussspath (d. i. *Fluor-* also eines Materials, welches bereits Fluor enthält und mithin durch ment nicht weiter angegriffen werden kann) in Vorschlag gebracht, och auch auf diesem Wege nicht zu völlig sicheren Resultaten gelangen. vorhandenen Angaben scheint das Fluor ein farbloses Gas zu sein.

Vorkommen, Bedeutung. Fluor ist ein keineswegs seltenes Das unter dem Namen Flussspath bekannte, ziemlich häufige esteht aus *Fluorcalcium* $CaFl_2$. Seine seit lange bekannte Eigens Ausschmelzen gewisser Erze zu erleichtern, hat dem Mineral und m Elemente den Namen verschafft. Ein anderes fluorhaltiges Mineral, lith oder Eisspath ist eine Doppelverbindung von *Fluornatrium* und *nium* und findet sich hauptsächlich in Grönland. — Abgesehen von len Mineralien, welche der Darstellung künstlicher Fluorverbindungen nlich dienen, (sowie einiger anderen, seltneren) findet man das Fluor zwar sparsamen aber regelmässigen Bestandtheil der Knochen und re der Zähne, auf deren Härte es von wesentlichem Einfluss zu ıt.

Vorkommen in den Knochen der Thiere deutet darauf hin, dass auch zen sehr allgemein Fluor enthalten, und in der That hat man dasselbe he vieler Gewächse (freilich meistens nur spurenweise) neuerdings nach- Daraus lässt sich weiter der Schluss ziehen, dass kleine Mengen von ndungen im Boden sehr verbreitet sein müssen.

Verbindungen des Fluors.

Wie erwähnt, vereinigt sich das Fluor mit allen übrigen Elementen erstoff. Sehr gross ist seine Verwandtschaft zu den Metallen, zum *f* und — was für unser Element besonders charakteristisch — *um*.

Fluor und Wasserstoff geben nur eine Verbindung, den

Fluorwasserstoff HFl
(*Fluorwasserstoffsäure*, *Flusssäure*).

tellung. Man gewinnt die Verbindung, nach Art des Chlorwasserch Zerlegung von Fluormetallen mittelst concentrirter *Schwefelsäure*. ınlich benutzt man dazu das natürlich vorkommende *Fluorcalcium*, spath. Neben *Fluorwasserstoff* bildet sich alsdann *schwefelsaures*

$$CaFl_2 + SO_4H_2 = SO_4Ca + 2\ HFl.$$

las oder Porzellan durch Fluorwasserstoff sofort angegriffen werden, nan Entwicklungsgefässe von Blei oder besser Platin anwenden.

nschaften: Farbloses Gas, etwas leichter als Luft (Gasdichte = 10) ıft stark rauchend. Durch Abkühlung zu einer farblosen Flüssigkeit ır. Diese siedet schon bei 19° und wirkt gleich dem Gase im höchle ätzend und giftig, auf der Haut sehr gefährliche Wunden . Vor dem Einathmen selbst kleiner Mengen hat man sich sorghüten. — Das Gas ist in Wasser äusserst leicht löslich. Die so ende wässrige Fluorwasserstoffsäure oder Flusssäure ist

eine farblose, stark saure Flüssigkeit, etwas schwerer als Wasser, im concentrirten Zustande ebenfalls rauchend und heftig ätzend. Da sie Glas und die meisten Metalle leicht angreift, muss man sie in Gefässen aus Platin oder Gold (weniger gut aus Blei) aufbewahren; statt dessen können auch Flaschen von Guttapercha, oder (für schwache Lösungen) mit geschmolzenem Wachs ausgekleidete Glasflaschen dienen.

293. In chemischer Hinsicht verhält sich der Fluorwasserstoff als starke Haloïdsäure. Sie löst Metalle (mit Ausnahme der obenerwähnten) und neutralisirt Basen unter Bildung von Haloïdsalzen, Fluormetallen.

294. Viele sonst sehr beständige Oxyde, auch gewisse Salze und salzähnliche Verbindungen, welche den übrigen Säuren wiederstehen, werden durch Fluorwasserstoff zersetzt. Dahin sind insbesondere die Verbindungen des *Siliciums* zu rechnen. Siliciumdioxyd (Kieselerde, Quarz, Sand u. s. w.), Kieselsäure und kieselsaure Salze (hierher die Substanz des Glases, Porzellans und zahlreicher Minerale), die sich im allgemeinen durch hohe Unlöslichkeit auszeichnen, werden in Folge der grossen Verwandtschaft zwischen Fluor und Silicium durch Flusssäure mit Leichtigkeit angegriffen, unter Bildung von gasförmigem *Fluorsilicium*. — Auf dieses Verhalten gründet sich die wichtige

295. Anwendung der Flusssäure zum Aetzen des Glases.

Versuche: a) Ein Probirröhrchen, in dem man eine kleine Menge Flussspath und Schwefelsäure erhitzte, erscheint nach dem Ausspülen und Trocknen inwendig matt und glanzlos. — b) Eine Glasplatte wird mit einem dünnen Wachsüberzug versehen, in welchen man mittelst einer Nadel Schriftzüge oder dergl. einritzt. Mit der so präparirten Platte bedeckt man ein etwas Flussspath und concentrirte Schwefelsäure (zu dünnem Brei angerührt) enthaltendes Blei- oder Platinschälchen und lässt einige Zeit stehen, oder erwärmt wenige Minuten gelinde. Entfernt man nunmehr den Wachsüberzug (durch Erwärmen und Abreiben mit Terpentinöl), so werden die Schriftzüge deutlich vertieft auf dem Glase erscheinen, da dieses an den durch die Nadel blossgelegten Stellen von den Dämpfen der Flusssäure angegriffen und aufgelöst wurde.

In dieser Weise werden sehr vielfältig Aetzungen auf Glas ausgeführt; namentlich eignet sich das Verfahren zur Herstellung genauer Eintheilungen (Skalen) an Thermometern und ähnlichen Geräthen, zum Graduiren von Glasröhren, Messgefässen u. s. w.

296. Da sehr kleine Mengen von Fluorwasserstoff genügen, die Wirkung [redacted]

8. Schwefel

S = 32.

298. Eigenschaften. Seinen äusseren Eigenschaften nach kann der wefel in 3 verschiedenen Formen oder allotropen Modificationen (§ 116) treten.

a) Der gewöhnliche oder rhombische Schwefel ist, wie aus dem täg-n Leben bekannt, hellgelb, hart und sehr spröde. Als Nichtleiter der tricität wird er beim Reiben stark elektrisch. Spec. Gewicht 2,05. In Kälte ist der Schwefel geruchlos, gelinde erwärmt verbreitet er einen nthümlichen, schwachen Geruch. Auf die Geschmacksnerven wirkt dies ent nicht, weil es in Wasser und den meisten wässrigen Flüssigkeiten haus unlöslich ist. Alkohol und Aether, auch einige fette und flüchtige nehmen dagegen etwas Schwefel auf; sehr leicht löst er sich in Schwefel-lenstoff und in Chlorschwefel. Aus der Lösung in *Schwefelkohlenstoff* er-man ihn bei allmähliger Verdunstung des Lösungsmittels in schönen stallen. Diese sind hellgelb, glasglänzend durchsichtig und gehören dem mbischen System an; die gewöhnlichsten Formen sind rhombische Pyra-den und Combinationen derselben (z. B. wie Fig. 61, Taf. 10). — Ebenso haffen sind die natürlich vorkommenden Schwefelkrystalle.

Bei 111° schmilzt der Schwefel zu einer dünnen, bernsteingelben Flüssig-, welche mit gesteigerter Hitze dunkler und dickflüssiger wird; bei 250° die Masse dunkelbraun und so zähe, dass sie sich kaum mehr ausgiessen st. Ueber 300° wird der Schwefel abermals dünnflüssig, ohne seine Farbe der zu ändern; bei 440° beginnt er zu sieden und verwandelt sich in ein f braunrothes Gas. Schwefel kann daher destillirt werden.

Wird Schwefeldampf (am besten durch kalte Luft) rasch abgekühlt, so dichtet er sich, ohne zuvor flüssige Form anzunehmen, zu einem zarten ben Pulver: Schwefelblumen oder Schwefelblüthe genannt.

Da bei ungehindertem Luftzutritt der Schwefel schon unterhalb seines Siede-iktes sich entzündet, so sind bei den bezüglichen Versuchen weite, offene fässe zu vermeiden. Man erhitze in einem langen Probirröhrchen, oder — um Destillation zu zeigen — in einer kleinen Retorte.

b) Der prismatische Schwefel bildet sich, wenn man gewöhnlichen wefel auf seine Schmelztemperatur erhitzt und langsam erkalten lässt, wo-er zu einer bräunlichgelben, durchscheinend krystallinischen Masse erstarrt. tlicher ausgebildete Krystalle: und zwar langgestreckte Prismen des noklinen Systems werden erhalten, wenn man im geeigneten Moment die n erstarrte Decke durchstösst und den noch flüssigen Antheil des Schwefels ch Abgiessen entfernt (§ 54). Der prismatische Schwefel ist leichter (spec. richt = 1,96) und besitzt einen etwas höheren Schmelzpunkt, als der ge-nliche. Er ist weniger hart, nicht spröde, sondern im Gegentheil etwas sam. Gegen Lösungsmittel verhält er sich wie der gewöhnliche.

Diese zweite Modification des Schwefels ist übrigens nur wenig beständig. prismatischen Krystalle werden allmählig undurchsichtig hellgelb und de, indem sie, meist schon im Verlauf einiger Tage, wieder in gewöhn-n Schwefel übergehen.

Die äussere Form der Krystalle bleibt hierbei scheinbar erhalten; in Wirklichkeit aber bestehen dieselben nunmehr aus Anhäufungen sehr kleiner und unvollkommen entwickelter rhombischer Krystalle.

c) Der amorphe, plastische Schwefel entsteht, wenn man bei höheren Temperaturen (200—300°) geschmolzenen Schwefel durch Eingiessen in kaltes Wasser rasch abkühlt. Derselbe ist dunkelgelb, durchsichtig, völlig amorph; bei gewöhnlicher Temperatur weich und knetbar, lässt er sich in zähe elastische Fäden ausziehen. In *Schwefelkohlenstoff* nicht, oder doch unvollständig löslich. Sich selbst überlassen, geht auch diese Modification schon nach wenigen Tagen (rascher bei gelindem Erwärmen) wieder in gewöhnlichen Schwefel über und wird krystallinisch und spröde.

Schwefelmilch nennt man den Schwefel im Zustande feinster Zertheilung, wie er bei Zersetzung gewisser löslicher Schwefelverbindungen als fast weisser pulverig-amorpher Niederschlag sich ausscheidet (s. w. u.)

299. Die verschiedenen Modificationen des Schwefels erklären wir uns, ähnlich wie die beiden allotropen Modificationen des Sauerstoffs (Ozon — gewöhnlicher Sauerstoff), durch die Annahme, dass auch gleichartige Atome je nach Umständen in verschiedener Anzahl zusammentreten und daher Molecüle von verschiedener Grösse und sonst abweichendem Verhalten bilden können (vergl. § 116).

Die Dampfdichte des Schwefels ist auffallender Weise bei verschiedenen Temperaturen eine ganz verschiedne: Schwefeldampf von 500° ist 96mal, Schwefeldampf von 1000° und darüber nur 32mal schwerer als Wasserstoffgas von gleicher Temperatur. Bei Temperaturen zwischen 500 und 1000° bewegt sich die Dampfdichte zwischen 96 und 32, mit zunehmender Temperatur stetig abnehmend. Ohne Zweifel hat auch dieses Verhalten in der Veränderlichkeit der Schwefelmolecüle seinen Grund (s. auch § 199).

300. Chemisches Verhalten. Der Schwefel lässt sich, namentlich beim Erwärmen, mit den meisten Elementen direct vereinigen. — In *Sauerstoff* oder Luft nur mässig erhitzt (auf etwa 260°), entzündet er sich und verbrennt mit schön blauer, aber wenig leuchtender Flamme. Der bekannte erstickende Geruch des verbrennenden Schwefels rührt von der hierbei entstehenden Sauerstoffverbindung, dem gasförmigen *Schwefeldioxyd* her. — Nächstdem ist die Verwandtschaft zu den Metallen besonders hervortretend.

[redacted]

genannt werden. Besonders häufig ist der Eisenkies (Schwefelkies = *Eisendisulfid* FeS_2); nächstdem Kupferkies, Bleiglanz und Zinkblende. — Von natürlichen schwefelsauren Salzen ist in erster Linie das *schwefelsaure Calcium* zu nennen, welches als Gyps ganze Gebirgsmassen ausmacht.

Weniger reichlich ist der Schwefel in der organischen Natur vertreten; doch bildet er einen Bestandtheil der im Thier- und Pflanzenreich allgemein verbreiteten Proteïn- oder Eiweisssubstanzen, und zumal auch des thierischen Haars, Horn's, Knorpels etc.

302. Zur **Gewinnung** des reinen Elements dient hauptsächlich der als Mineral frei vorkommende Schwefel. Von den meist vorhandenen erdigen Beimengungen wird er durch Ausschmelzen, oder durch einen rohen Destillationsprocess an Ort und Stelle zunächst oberflächlich getrennt. Der so erzielte Rohschwefel (welcher noch einige Procent erdiger Verunreinigungen zu enthalten pflegt) wird sodann in besonderen Anlagen raffinirt. Es geschieht dies durch Destillation aus grossen gusseisernen Retorten, unter Verdichtung der Dämpfe in geräumigen Kammern aus Mauerwerk. So lange die Kammer noch kalt ist, oder absichtlich kühl erhalten wird, setzt sich daselbst der Schwefel in Form von Schwefelblumen ab. Sobald sich dagegen durch die fortdauernd übergehenden Dämpfe die Wandungen mehr und mehr erhitzen, sammelt sich auf dem Boden der Kammer flüssiger Schwefel an. Durch eine seitliche Oeffnung zeitweilig abgelassen und in hölzerne Formen gegossen, liefert er den Stangenschwefel des Handels.

Der Stangenschwefel ist in der Regel sehr rein; die käuflichen Schwefelblumen reagiren meist etwas sauer von anhängender Schwefelsäure. Da die Kammer zu Anfang sauerstoffhaltige Luft enthält, so entzünden sich die zuerst übergehenden Schwefeldämpfe und liefern *Schwefeldioxyd*, welches, den Schwefelblumen anhaftend, an feuchter Luft allmählig in *Schwefelsäure* übergeht. — Durch Abspülen mit Wasser können die Schwefelblumen gereinigt werden (gewaschene Schwefelblumen).

303. Gewisse Schwefelmetalle lassen beim Erhitzen einen Theil des Schwefels entweichen, so z. B. der Eisenkies (FeS_2). Man kann daher die betreffenden Mineralien zur Gewinnung von Schwefel benutzen, der jedoch in diesem Falle häufig Arsen einschliesst. — Eine Methode, den enormen Schwefelreichthum des Gypses auf praktische Weise zu gewinnen, ist leider noch nicht bekannt.

304. Verwendung. Schon seit den ältesten Zeiten kannte und benutzte man den Schwefel als Arzneimittel, zu Räucherungen etc. Sehr bedeutende Mengen*) Schwefel werden gegenwärtig verbraucht bei der Fabrikation des Schiesspulvers, der Zündwaaren (Streichhölzer, Schwefelfäden u. s. w.) und zur Darstellung zahlreicher Schwefelverbindungen, darunter in erster Linie der Schwefelsäure. — In mässiger Gabe kann Schwefel ohne Nachtheil eingenommen werden; für niedere Thiere und Pflanzen: als Milben, Pilze u. s. w. wirkt er als Gift; daher die Verwendung von Schwefelblumen zur Bekämpfung gewisser Pflanzenkrankheiten (Einpudern des Weinstocks).

---

*) Im Jahre 1870 wurden in Europa allein über 7 Millionen Centner Schwefel producirt.

Verbindungen des Schwefels.

305. Schwefel und Sauerstoff liefern eine ganze Reihe von Verbindungen, von denen nur die wichtigsten hier näher betrachtet werden sollen. Es sind dies:

Schwefelmonoxyd SO, *Schwefeldioxyd* SO_2, *Schwefeltrioxyd* SO_3;

sowie die diesen säurebildenden Oxyden entsprechenden Säuren. — Durch directe Vereinigung der Elemente kann nur allein erhalten werden das

1. Schwefeldioxyd SO_2
(*Schwefligsäureanhydrid*).

306. Darstellung: a) durch Oxydation des *Schwefels*. Das beim Verbrennen des Schwefels an der Luft oder im Sauerstoffgas auftretende, stechend riechende Gas ist Schwefeldioxyd.

Die Oxydation kann auch bewirkt werden durch Substanzen, welche geneigt sind Sauerstoff abzugeben. So entwickelt sich Schwefeldioxydgas, wenn man *Schwefel*, mit *Braunstein* (MnO_2) gemischt, in einer Retorte erhitzt. Das Hyperoxyd wird hierbei zu *Manganoxydul* (MnO) reducirt, das in der Retorte zurückbleibt:

$$2MnO_2 + S = 2MnO + SO_2.$$

b) durch Reduction der *Schwefelsäure*. — Concentrirte Schwefelsäure, mit Metallen (am besten Kupfer oder Quecksilber) erhitzt, entwickelt nicht, wie man erwarten könnte, Wasserstoffgas (vergl. § 129[2]), sondern *Schwefeldioxyd**) nach der Gleichung

$$\underset{\textit{Schwefelsäure}}{2SO_4H_2} + \underset{\textit{Kupfer}}{\overset{II}{Cu}} = \underset{\textit{Schwefels. Kupfer}}{SO_4\overset{II}{Cu}} + \underset{\textit{Wasser}}{2H_2O} + \underset{\textit{Schwefeldioxyd.}}{SO_2}$$

Diese Methode ist für die Darstellung der reinen Verbindung vorzugsweise geeignet. Das Kupfer wird, in Form von Drehspänen oder Blechschnitzeln, in einem mit Ableitungsrohr versehenen Glaskolben mit der Säure übergossen und vorsichtig erhitzt. (In dem Kolben verbleibt *schwefelsaures Kupfer*, welches durch Auflösen in Wasser, Filtriren und Eindampfen in schön blauen Krystallen gewonnen [redacted]

iese ist farblos, schwerer als Wasser, aber höchst dünnflüssig und leicht beweglich. Das liquide Schwefeldioxyd siedet bei —10° und erzeugt durch freiwillige Verdunstung eine Kälte von —50 bis —60°; auf eine Thermometerkugel getropft, bringt sie das Quecksilber rasch zum Gefrieren.

Wasser absorbirt sein etwa 50faches Volum von dem Gase. Die saure Lösung enthält *schweflige Säure* ($SO_2 + H_2O = SO_3H_2$), welche aber sehr unbeständig ist und schon beim Stehen an der Luft, rascher beim Erwärmen Schwefeldioxyd wieder abdunstet. Die Lösung riecht und schmeckt wie das Gas.

308. Chemisches Verhalten. Das Schwefeldioxyd ist eine beständige Verbindung, welche durch Glühhitze nicht zersetzt wird. Dagegen ist es geneigt, durch höhere Oxydation in sauerstoffreichere Verbindungen überzugehen. Mit Sauerstoff oder Luft kann es (wenn trocken) gemischt werden, ohne dass Einwirkung erfolgt; leitet man aber das Gasgemenge über schwach erhitzten Platinschwamm, so bildet sich *Schwefeltrioxyd*

$$SO_2 + O = SO_3.$$

Gegenwart von Wasser begünstigt die Oxydation: feuchtes Dioxydgas, oder eine wässrige Lösung geht schon an der Luft unter Sauerstoffaufnahme allmählig in *Schwefelsäure* über:

$$SO_2 + H_2O + O = SO_4H_2.$$

309. Rascher erfolgt die Umwandlung durch irgend welche oxydirende Substanzen, denen gegenüber das Schwefeldioxyd als kräftig reducirendes Mittel sich verhält. Starke *Salpetersäure* führt das Dioxyd sehr leicht in *Schwefelsäure* über (wobei sie selbst je nach Umständen zu *Stickstoffperoxyd*, *-trioxyd*, ja zu *Stickoxyd* reducirt wird).

Die rothe Lösung der *Uebermangansäure* wird durch Schwefeldioxyd sogleich entfärbt in Folge der Bildung von (farblosem) *schwefelsaurem Mangan*; *Chromsäure* wird zu *Chromoxyd* reducirt u. s. w. — Auch *Chlor*, *Brom*, *Jod* veranlassen (bei Gegenwart von *Wasser*) die höhere Oxydation, unter gleichzeitiger Bildung von Haloïdsäuren (vergl. §§ 229, 273). — Braunes *Bleihyperoxyd* PbO_2, mit *Schwefeldioxyd* in Berührung gebracht, geht alsbald in weisses *schwefelsaures Blei* über:

$$PbO_2 + SO_2 = SO_4Pb.$$

310. Farbstoffe des Thier- und Pflanzenreichs (insbesondere die Farben der Blumen und Früchte, Rothwein u. s. w.) werden durch Schwefeldioxyd gebleicht, ohne jedoch (wie durch Chlor, § 227) völlig zerstört zu werden. Dasselbe geht nämlich mit den betreffenden Farbstoffen ungefärbte Verbindungen ein, durch deren Zerlegung die ursprüngliche Farbe wieder hergestellt werden kann.

Eine durch *Schwefeldioxyd* entfärbte Rose z. B. wird wieder roth, wenn man sie mit verdünnter *Schwefelsäure* befeuchtet, da diese das Schwefeldioxyd aus der Verbindung verdrängt.

311. Anwendung. Schwefeldioxyd wird benutzt zur Bleichung von Wolle, Seide, Stroh u. a. Materialien, welche durch Chlor zu stark angegriffen würden. Die zu bleichenden Gegenstände werden, zuvor befeuchtet, in Kästen oder Kammern dem Dunste von brennendem Schwefel ausgesetzt. In ähnlicher Weise lassen sich Flecken von Obst u. dgl. vertilgen. — Feuer in geschlossenen Räumen, Kaminbrände z. B. können durch rechtzeitiges Abbrennen von Schwefel gelöscht werden, da der leicht oxydirbare Schwefel der Luft d

Sauerstoff vorweg entzieht, und das reichlich entwickelte Dioxyd seinen unfähig ist, den Verbrennungsprocess zu unterhalten. — Einen ähnlichen Z verfolgt man beim Schwefeln der Weinfässer: die Luft wird dadurch i Sauerstoffgehalts beraubt und das zu höherer Oxydation noch geneigte Di schützt auch weiterhin den Inhalt vor einer schädlichen Einwirkung atmosphärischen Sauerstoffs. Der conservirende Einfluss wird noch er durch die Eigenschaft des Schwefeldioxyds, schon in kleiner Menge Pflanzen überhaupt, namentlich aber auf niedere Organismen, Gähr pilze u. s. w., giftig zu wirken und somit der Gährung und Fäulniss vo beugen. — Die weitaus wichtigste und ausgedehnteste Verwendung findet i das Schwefeldioxyd zur Erzeugung der *Schwefelsäure*, worüber bei dieser nähere mitgetheilt werden soll.

312. Natürliches Vorkommen. Von thätigen Vulkanen wird Sch dioxyd in reichlicher Menge ausgehaucht.

1ª. *Schweflige Säure* SO_3H_2.

313. Die wässrige Lösung des Schwefeldioxyds ist als verdünnte *schw Säure* anzusehen, welche letztere ihrer Unbeständigkeit halber für sich darstellbar ist. Sie zerfällt äusserst leicht in *Wasser* und *Schwefeldi* (*Schwefligsäureanhydrid*):

$$SO_3H_2 = SO_2 + H_2O.$$

Die schweflige Säure ist eine nur schwache Säure, deren Verbindun durch die meisten andern Säuren zersetzt werden. Sie enthält 2 Atome Was stoff und kann, je nachdem dieser vollständig oder nur zur Hälfte d Metall ersetzt wird, 2 Reihen von Salzen bilden, man zählt sie zu den zw basischen Säuren (§ 174).

314. Die schwefligsauren Salze (Sulfite) werden danach in „norm und „saure" unterschieden:

inige schwefelsaure Salze (*schwefelsaures Eisen* z. B.) lassen, wenn sserfreien Zustand gelinde geglüht werden, Schwefeltrioxyd entweichen, etalloxyd zurückbleibt.

as geeignetste Material für eine bequeme Gewinnung unsrer Verbietet das sogen. „Nordhäuser Vitriolöl" oder die „rauchende lsäure" des Handels. Diese w. u. näher zu betrachtende Flüssig-*Schwefelsäure*, welche *Schwefeltrioxyd* reichlich gelöst enthält. Gerhitzen in einer Retorte genügt, das leicht flüchtige Trioxyd auszuwährend die weit weniger flüchtige Schwefelsäure zurückbleibt.

Eigenschaften. Die übergehenden Dämpfe verdichten sich in hlter Vorlage zu einer weissen, seideglänzenden, faserig-krystallinischen ch dem Asbest ähnlichen) Masse von dem spec. Gew. 1,95. Das trioxyd schmilzt schon bei 16° C und siedet*) gegen 46°. Die leicht Verbindung bildet in vollkommen trockner Luft unsichtbar farblose an der gewöhnlichen feuchten Luft raucht sie überaus stark, indem npfe *Wasser* anziehen und sich damit zu dicken Wolken von *Schwefel-* erdichten. Die Substanz zerfliesst durch Wasseraufnahme an der r schnell. Die Verwandtschaft zum Wasser ist ausserordentlich gross: er geworfen, zischt Schwefeltrioxyd wie glühendes Eisen, indem sich ftiger Erhitzung Schwefelsäure erzeugt.

starker Hitze kann das Trioxyd nicht bestehen, dampfförmig durch glühendes Rohr geleitet, zerfällt es in *Dioxyd* und freien *Sauerstoff*. Schwefeltrioxyd oder Schwefelsäureanhydrid, früher auch als „wasserıwefelsäure" bezeichnet, röthet im vollkommen trocknen Zustande den sfarbstoff nicht und ist überhaupt an sich keine Säure, sondern ein dendes Oxyd. Durch Aufnahme der Elemente des Wassers geht daraus stärksten Säuren hervor, die

2^a. *Schwefelsäure* SO_4H_2.

. **Bildungsweise und Darstellung.** Diese schon häufig erwähnte ung wird indess der Regel nach auf ganz anderen Wegen erhalten. — entrirte *Salpetersäure* löst *Schwefel* in der Wärme auf, wobei sich ämpfe (§ 169) entwickeln; die Flüssigkeit enthält Schwefelsäure.

Da Schwefeldioxyd bei Gegenwart von Wasser durch oxydirende Subsehr leicht in Schwefelsäure übergeführt wird (s. § 309), so ist es ı vortheilhafter, durch Verbrennung des Schwefels an der Luft zunächst ldioxyd, und durch weitere Oxydation desselben die Schwefelsäure darn. Das zur praktischen Gewinnung von *Schwefelsäure* bei weitem tste Oxydationsmittel für *Schwefeldioxyd* ist die *Salpetersäure*.

. Versuch: In einer geräumigen Flasche, deren Boden mit wenig bedeckt ist, lasse man ein Stück *Schwefel* abbrennen, so dass sich mit *Schwefeldioxydgas* erfüllt. Führt man jetzt einen mit concentrirter

---

*) Bei längerem Aufbewahren erfahren die Eigenschaften der Verbindung, ass die Zusammensetzung eine andere wird, eine bemerkenswerthe Abg: Schmelz- und Siedepunkt werden dabei wesentlich erhöht.

Salpetersäure befeuchteten Glasstab (besser noch einen damit getränkten Bausch von Asbest oder Glaswolle) ein, so umgibt sich derselbe alsbald mit rothen Dämpfen, welche jedoch, in der Flasche sich weiter verbreitend, rasch wieder farblos werden. Nach einiger Zeit hört die Bildung rother Dämpfe ganz auf. In dem Wasser der Flasche kann man (wie w. u. angegeben) *Schwefelsäure* nachweisen. — Der Vorgang erklärt sich wie folgt:

319. Die *Salpetersäure*, zunächst nur mit wenig *Dioxyd* in Berührung kommend, oxydirt dasselbe zu *Schwefelsäure* und wird selbst reducirt zu *Stickstoffperoxyd*, welches in Form rother Dämpfe auftritt:

$$SO_2 + 2NO_3H = SO_4H_2 + 2NO_2.$$

Die rothen Dämpfe von Peroxyd besitzen aber gleichfalls noch die Fähigkeit, Schwefeldioxyd — bei Gegenwart von Wasser — höher zu oxydiren; indem sie mit weiteren Antheilen dieses Gases in Berührung kommen, erzeugen sie eine weitere Menge Schwefelsäure und entfärben sich nunmehr in Folge der Reduction zu *Stickoxyd*:

$$SO_2 + NO_2 + H_2O = SO_4H_2 + NO.$$

Als Endprodukte der Einwirkung von *Salpetersäure* auf (überschüssiges) *Schwefeldioxyd* erhält man daher *Schwefelsäure**) und *Stickstoffoxyd.*

Wäre die Wirkung der Salpetersäure damit erschöpft, so wäre diese Darstellungsmethode immerhin eine kostspielige. Wir erinnern uns jedoch der Eigenschaft des Stickstoffoxyds, aus der Luft direct Sauerstoff aufzunehmen und rothe Dämpfe zu bilden (vgl. § 187). — Bringt man daher das verbliebene *Stickoxyd* mit frischer *Luft* in Berührung (beispielsweise durch Einblasen von Luft in unsre Versuchsflasche): so entstehen wieder rothe Dämpfe von *Stickstoffperoxyd;* es regenerirt sich mithin eine Verbindung, welche geeignet ist — bei Gegenwart von Wasser — neue Antheile Schwefeldioxydgas in Schwefelsäure zu überführen. Nachdem die Einwirkung erfolgt, restirt abermals Stickoxyd, dasselbe kann von neuem Sauerstoff aus der Luft entnehmen, denselben wiederum auf einen Antheil Schwefeldioxyd übertragen und so weiter fort.

[redacted]

he innen vollständig mit *Blei* ausgekleidet sind, da dieses Metall von den effenden Stoffen nur unmerklich angegriffen wird. Das Schwefeldioxyd l durch Verbrennen von Schwefel (oder neuerdings häufiger durch Rösten Schwefelkies) in geeigneten Oefen gewonnen und tritt, mit Luft ge-:ht. in die Kammer ein. Daselbst trifft es zusammen mit concentrirter etersäure, welche man entweder in flachen Gefässen sich ausbreiten, oder Vergrösserung der wirksamen Oberfläche über treppenartige Vorrichtungen gebranntem Thon herabrieseln lässt. In einigen Fabriken werden Dämpfe Salpetersäure in die Kammern eingeleitet. Dass erforderliche Wasser l stets dampfförmig aus einem Kessel den Bleikammern zugeführt. Ge-nlich stehen eine Reihe von Kammern unter sich in Verbindung. Nur in ersten erfolgt die Oxydation des Schwefeldioxyds durch frisch hinzu-sende Salpetersäure, in den übrigen auf Kosten von Stickstoffperoxyd, ches unter dem Einfluss von Schwefeldioxyd und atmosphärischer Luft echselnd reducirt und regenerirt wird*). Die grössere Anzahl von Kammern den Zweck, die gegenseitige Einwirkung der Gase zu einer möglichst ständigen zu machen.

Ehe diese aus der letzten Kammer schliesslich in den Abzugsschornstein ge-gen, sucht man die letzten Antheile der werthvollen Stickstoffoxyde noch nutz-zu machen. Zu dem Zweck lässt man die Gase einen thurmartigen Raum en. Gay-Lussac'schen Thurm) passiren, welcher mit Coaks- oder Bimstein-ken gefüllt ist, die mit concentrirter Schwefelsäure benetzt erhalten werden. von oben her continuirlich zufliessende Schwefelsäure absorbirt die noch handenen Reste von Stickstoffverbindungen, gibt sie aber auf Zusatz von ig *Wasser* gasförmig wieder frei und kann daher später ebenfalls zur Ueber-rung des Schwefeldioxyds in Schwefelsäure mitbenutzt werden.

Bei ungenügender Wasserzufuhr kann auch die in den Kammern gebildete wefelsäure Stickstoffoxyde zurückhalten und die Entstehung einer eigenthüm-en krystallinischen Verbindung, der sogenannten Bleikammerkrystalle sammensetzung: $SO_3 . NO_2H$) veranlassen. Da durch diesen Vorgang ein il der Stickstoffoxyde der ferneren Einwirkung des Schwefeldioxydes entrückt, Schwefelsäure selbst aber dadurch verunreinigt wird, so ist derselbe möglichst verhüten — Wasser mithin im Ueberschuss anzuwenden.

321. Bei dem beschriebenen Verfahren gewinnt man in den Kammern e etwas verdünnte Säure, welche höchstens 64 Procent Schwefelsäure hält und das spec. Gew. 1,5 bis 1,6 besitzt. Diese sogen. Kammersäure für viele Verwendungen ohne weiteres geeignet, für andere dagegen be-f man einer concentrirteren Säure. Da Schwefelsäure weit weniger flüchtig Wasser ist, so lässt sich das Concentriren durch Abdampfen bewerk-ligen. Dies geschieht zunächst in offenen Bleipfannen. Sobald die Säure specifische Gewicht 1,75 (bei 77 Procent Schwefelsäuregehalt) erreicht , würde sie indess das Blei zu stark angreifen, daher das weitere Ein-ipfen in grossen Glasretorten, oder zweckmässiger in Destillirblasen aus tin geschieht. Um diese kostspieligen Apparate möglichst auszunutzen,

*) Mit *Wasser* in Berührung liefert das *Stickstoffperoxyd*, wie wir aus § 200 sen, *Salpetersäure* und *salpetrige Säure*; beide besitzen die Fähigkeit, (unter iesslicher Reduction zu Stickoxyd) Schwefeldioxyd in Schwefelsäure zu über-en. Es werden daher solch' complicirtere Vorgänge auch bei dem Bleikammer-ess mitwirken — die aber in ihrem Endergebniss doch auf das oben geschilderte halten hinauslaufen.

lässt man gewöhnlich die abzudampfende Flüssigkeit continuirlich nac fliessen.

Die so gewonnene concentrirte Säure, im Handel „englische Schwefe säure" genannt, besitzt das spec. Gew. 1,84 und enthält immer noch einig Procent Wasser. Ausserdem findet sich darin etwas *Blei* gelöst und sel häufig *Arsen* (letzteres namentlich, wenn bei ihrer Darstellung Kiese benutz wurden). Auch Reste von Salpetersäure etc. bilden eine gewöhnliche Ve unreinigung der käuflichen Säure.

Reine (sogen. rectificirte) Schwefelsäure wird durch Destillation de rohen, käuflichen erhalten, wobei man die ersten, wässrigen Antheile de Destillats beseitigt.*)

322. Eigenschaften. Sie ist eine farb- und geruchlose Flüssigkeit, bei nahe ölartig dick — daher auch der Name „englisches Vitriolöl". Da spec. Gew. beträgt 1,842 bei 12° C.; die concentrirte Schwefelsäure ist mithi fast doppelt so schwer als Wasser. Beim Verdünnen nimmt das spec. Gew stetig ab; eine Tabelle, welche den Procentgehalt an Säure bei verschiedenen spec. Gewicht anzeigt, s. am Schlusse des Buches. — Die concentrirte Schwefel säure siedet bei 330° und kann daher aus Glasgefässen destillirt werden, wa aber wegen des heftigen Stossens der Flüssigkeit Vorsicht erfordert. Unte 0° abgekühlt, erstarrt sie zu einer farblosen Krystallmasse. — Eine etwa verdünnte Säure liefert in der Kälte Krystalle, welche, je nach der Menge de vorhandenen Wassers, die Zusammensetzung $SO_4H_2 + H_2O$ oder $SO_4H_2 + 2H_2O$ besitzen. Die Schwefelsäure ist demnach mit Wasser keineswegs ledig lich mischbar, sondern es entstehen dabei bestimmte Verbindungen (Hy drate, § 139 d).

323. Ihre grosse Verwandtschaft zu *Wasser* gibt sich durch die heftige Erhitzung zu erkennen, welche bei der Vermischung eintritt. Will man Schwefelsäure verdünnen, so ist die Säure allmählig in das öfter umzu-

.. Das Bestreben der Schwefelsäure, sich mit Wasser zu vereinigen, weit, dass sie unter Umständen selbst solchen Substanzen die Ele- des Wassers entnimmt, welche fertig gebildetes Wasser nicht in hliessen. Hierdurch hauptsächlich erklärt sich ihre zerstörende g auf organische Substanzen, insofern diese neben dem nie fehlenden toff und Wasserstoff zumeist auch Sauerstoff enthalten. Indem die lsäure derartigen Verbindungen *Wasserstoff* und *Sauerstoff* entzieht, dieser Art gebildete *Wasser* aufzunehmen, verbleibt ein kohlenstoff- r und daher meist dunkel gefärbter Rest. Dies der Grund, wesshalb Stroh, Kork, Papier, Zucker u. s. w., welche mit Schwefelsäure in Be- r kamen, dadurch ähnlich wie durch Hitze verkohlt erscheinen*). rständlich zerstört concentrirte Schwefelsäure daher auch die Haut, gsstücke u. s. w., und muss überhaupt dieselbe, als ein heftig ätzendes it grosser Vorsicht gehandhabt werden. — Noch in sehr erheblicher nung schmeckt sie scharf sauer, ist aber in diesem Zustand nicht ch giftig.

5. **Rauchende Schwefelsäure** oder Nordhäuser Vitriolöl nennt Handel eine dicke, ölartige, mehr oder weniger stark braun gefärbte keit, welche an der Luft schwach raucht. Dieselbe ist *Schwefelsäure*, *Schwefelsäureanhydrid* (*Schwefeltrioxyd*) in wechselndem Verhältniss enthält**). Das leicht flüchtige Anhydrid, welches die Ursache des ns ist, kann schon durch gelindes Erwärmen ausgetrieben und auf eise für sich gewonnen werden (s. § 315[c]). — Die rauchende Schwefel- esitzt das spec. Gew. 1.9 und erhitzt sich mit Wasser noch stärker gewöhnliche. — Schon lange vor Bekanntwerden des Bleikammerver- wusste man diese Säure durch Erhitzen des Eisenvitriols (daher me „Vitriolöl") in irdenen Retorten darzustellen. Der Eisenvitriol, d. i. lisirtes *schwefelsaures Eisen*, entlässt bei schwachem Erhitzen zunächst össten Theil seines Krystallwassers, in der Glühhitze aber entweicht m Reste des Wassers *Schwefeltrioxyd* in solchem Verhältniss, dass ein Gemenge von Schwefelsäure und Anhydrid oder m. a. W. „rauchende elsäure" hervorgeht. — Gegenwärtig wird dieselbe fast ausschliesslich Färberei, zum Auflösen des Indigos, sowie bei der Alizarinfabrikation det.

6. **Zersetzungen der Schwefelsäure.** Im allgemeinen ist die elsäure eine beständige Verbindung. In starker Glühhitze zerfällt sie in *Schwefeldioxyd*, *Wasser* und freien *Sauerstoff*:

$$SO_4H_2 = SO_2 + H_2O + O.$$

Die gewöhnliche Schwefelsäure des Handels zeigt in der Regel eine mehr inder bräunliche Färbung in Folge zufälliger Berührung mit organischen ; schon der hineinfallende Staub wirkt allmählig in dieser Weise.

Bei Abkühlung auf 0° scheidet die rauchende Schwefelsäure Krystalle aus, die Zusammensetzung $S_2O_7H_2$ besitzen und als eine Verbindung der elsäure mit Schwefeltrioxyd $SO_4H_2 + SO_3$ betrachtet werden können. Von Chemikern wird dieselbe für eine besondere Säure angesehen und „*Di- lsäure*" benannt.

Man hat von diesem Verhalten die praktische Anwendung gemacht, *Sauersto[ff]* in grossem Massstabe und billig darzustellen, indem man Schwefelsäure in Dampfform durch glühende Thonröhren treibt, welche zur Vermehrung der wirksame[n] Oberfläche mit Ziegelstücken oder ähnlich porösem Material gefüllt sind. Das de[n] Sauerstoff begleitende Schwefeldioxyd lässt man durch Wasser absorbiren, und kann dasselbe später wiederum zur Erzeugung von Schwefelsäure nutzbar ge-macht werden.

327. Die Reduction der Schwefelsäure zu Dioxyd geschieht ferner durch Erhitzen mit *Kohle* oder *Schwefel*. — In ähnlicher Weise wirken die meisten Metalle auf die concentrirte Säure in höherer Temperatur ein (§ 306[b]):

$$2SO_4H_2 + Cu = SO_4Cu + 2H_2O + SO_2.$$

Mit verdünnter Schwefelsäure entwickeln Metalle bekanntlich der Regel nach Wasserstoff (§ 129[2]):

$$SO_4H_2 + Zn = SO_4Zn + H_2.$$

Diese Unterschiede werden dadurch erklärlich, dass heisse concentrirte Schwefelsäure und nascirender Wasserstoff neben einander nicht bestehen können, da

$$SO_4H_2 + H_2 = 2H_2O + SO_2.$$

Danach geschähe also die Reduction der Schwefelsäure nicht durch das Metall unmittelbar, sondern vermöge des (durch das Metall verdrängten) *Wasserstoffs*. Diese Ansicht wird dadurch bestätigt, dass auch diejenigen Metalle, welche (wie z. B. Zink und Eisen) mit verdünnter Säure thatsächlich Wasserstoff entwickeln, in der Hitze und bei Anwendung concentrirter Säure stets Schwefeldioxyd liefern. — Das nach Temperatur und Concentration wechselnde Verhalten der Schwefelsäure erinnert mithin an das der *Salpetersäure* (§ 184). — Aehnlich wie diese letztere bei Gegenwart von Metallen unter gewissen Bedingungen (vergl. § 185) selbst die Entstehung von *Ammoniak* NH_3 veranlasst: so kann auch die Reduction der *Schwefelsäure* durch nascirenden Wasserstoff unter Umständen so weit gehen, dass eine Wasserstoffverbindung des Schwefels, *Schwefelwasserstoff* H_2S gebildet wird, nach der Gleichung

$$H_2SO_4 + 8H = 4H_2O + H_2S.$$

Dieser Fall tritt z. B. ein, wenn man mit nur wenig Wasser verdünnte Schwefelsäure auf Zink einwirken lässt, wobei sich statt reinen Wasserstoffs ein schwefelwasserstoffhaltiges Gas entwickelt. (Bei Gegenwart von ganz concentrirter Schwefelsäure tritt dies nicht ein, weil sie Schwefelwasserstoff sogleich

SO_4H_2	SO_4K_2	SO_4KH
Schwefelsäure	*normales schwefelsaur. Kalium*	*saures schwefelsaur. Kalium.*

330. Letztere besitzen noch stark saure Eigenschaften und gehen in Berührung mit Basen, unter Austausch des noch vorhandenen Wasserstoffatoms gegen Metall, in die normalen („neutralen") Sulfate über:

SO_4KH	+	KHO	=	SO_4K_2	+	H_2O
Saures schwefels. Kalium		*Kaliumhydroxyd*		*normales schwefels. Kalium*		*Wasser.*

Ähnlich wie freie Schwefelsäure sind auch die sauren Sulfate noch fähig, anderweitige Salze (namentlich bei höherer Temperatur) zu zersetzen, was ebenfalls schon bei Darstellung von Salpetersäure und Salzsäure in Betracht kam (s. §§ 172, 238).

Für sich erhitzt, geben die sauren Sulfate zunächst *Wasser* aus und hinterlassen eigenthümliche Verbindungen, welche aus normalem Salz und Schwefelsäureanhydrid bestehend gedacht werden können:

$2SO_4KH$	=	H_2O	+	$SO_4K_2 . SO_3$
Saures schwefelsaures Kalium		*Wasser*		*pyroschwefelsaures Kalium.*

Diese werden (wegen ihrer Entstehung durch Hitze) meistens als „pyroschwefelsaure" Salze bezeichnet, von einigen Chemikern übrigens als die (normalen) Salze einer besonderen Säure: der sogen. *Dischwefelsäure* $S_2O_7H_2$ angesehen ($SO_4K_2 . SO_3 = S_2O_7K_2$; — vergl. auch die Anmerkung zu § 325). In stärkerer Hitze verlieren diese Salze das Anhydrid, und es verbleibt normales Sulfat.

331. Die normalen schwefelsauren Salze reagiren gewöhnlich neutral. Doch ist dieses keineswegs immer der Fall. Sehr schwache Basen (z. B. die Hydroxyde von Eisen, Zink u. s. w.) vermögen die Eigenschaften sehr starker Säuren überhaupt nicht vollständig aufzuheben: die betreffenden Salze röthen daher noch Lackmus. Umgekehrt, wenn das Salz aus sehr schwacher Säure und starker Basis hervorging (Kohlensaures Kalium z. B. bläut rothen Lackmus). — Die normalen Salze schlechtweg „neutrale" zu nennen, ist daher nicht allgemein richtig, wiewohl man gewöhnlich beide Bezeichnungen als gleichbedeutend gebraucht.

Die normalen Sulfate sind meist sehr beständig. Viele ertragen die stärkste Glühhitze, andere entwickeln dabei Schwefelsäureanhydrid oder auch — wenn noch ein Rest von Krystallwasser vorhanden war — rauchende Schwefelsäure (s. § 325), während ein Metalloxyd zurückbleibt.

332. Erkennung der Schwefelsäure und ihrer Salze. Die meisten schwefelsauren Salze lösen sich in Wasser leicht auf. Der bekannte Gyps = *schwefelsaures Calcium* ist jedoch sehr schwer löslich, *schwefelsaures Baryum* und einige wenige andere Salze) so gut wie unlöslich. — Versetzt man daher *Schwefelsäure* oder die Auflösung irgend eines schwefelsauren Salzes mit einer löslichen Baryumverbindung, z. B. *Chlorbaryum*, so scheidet sich sogleich *schwefelsaures Baryum* als weisser Niederschlag ab:

$$SO_4H_2 + BaCl_2 = SO_4Ba + 2HCl.$$

Die Entstehung dieses Niederschlags, welcher auch in verdünnten Säuren sich unlöslich erweist, dient als sicherstes Erkennungsmittel der Schwefelsäure und ihrer Salze.

Auch haben wir dies Verhalten der Schwefelsäure bereits benutzt, um gewisse leicht zersetzliche Säuren (wie *Chlorsäure*, § 251) aus ihrem Baryumsalz zu gewinnen.

333. Vitriole. Einige schwefelsaure Salze — welche weit früher als die Säure selbst bekannt waren — nannte man ihres glasähnlichen Aussehens

halber „Vitriole" (von vitrum: Glas), und noch heute sind die Ausdrücke *Eisen-*, *Kupfer-*, *Zinkvitriol* sehr allgemein in Gebrauch und gleichbedeutend mit *schwefelsaurem Eisen*, *Kupfer*, *Zink* u. s. w.

334. Benutzung der Schwefelsäure. Der jährliche Verbrauch an Schwefelsäure zählt nach Millionen von Centnern. Sie dient nicht allein zur Darstellung einer grossen Reihe von chemischen Produkten, sondern auch zur Befriedigung mannigfacher Bedürfnisse des täglichen Lebens. — *Salpetersäure*, *Salzsäure*, kurz die meisten übrigen Säuren, ferner *Chlor* und zahlreiche Salze werden auf Grund directer oder indirecter Mitwirkung von Schwefelsäure erzeugt. Ihre Hauptverwendung aber geht dahin, Kochsalz (*Chlornatrium*) in *schwefelsaures Natrium* zu überführen, aus welchem sodann eines der allerwichtigsten Salze: die Soda hergestellt wird, deren massenhafter Verbrauch zum Waschen, zur Fabrikation der Seife, des Glases u. s. w. hinlänglich bekannt ist. Einen sehr bedeutenden Aufwand von Schwefelsäure erfordert auch die Fabrikation künstlicher Düngemittel (Superphosphate etc.).

335. Vorkommen und Bedeutung. Freie Schwefelsäure hat man in einigen Gewässern vulkanischen Ursprungs, sowie im Speichel gewisser Schneckenarten aufgefunden. — Massenhaft verbreitet sind ihre Salze, vor allen der „Gyps", d. i. *schwefelsaures Calcium* mit Krystallwasser. Wasserfreies Calciumsulfat („Anhydrit"), *schwefelsaures Baryum* („Schwerspath"), *schwefelsaures Magnesium* („Bittersalz"), ferner *schwefelsaures Kalium* und *Natrium*, auch natürlicher *Eisen-* und *Kupfervitriol* u. s. w. finden sich zwar weniger massenhaft, aber immer doch in bemerkenswerther Verbreitung. — Schwefelsaure Salze fehlen weder in den irdischen Gewässern, noch in irgend einer Bodenart, wie sich schon daraus entnehmen lässt, dass die Aschen der Pflanzen unter allen Umständen dergl. enthalten. Die Aufnahme schwefelsaurer Salze ist für die Pflanzen keineswegs ohne Belang. Ob sie als solche irgend welchen Functionen dienen, ist noch nicht mit Sicherheit

Unterschweflige Säure $S_2O_3H_2$ (d. i. $S_2O_2 + H_2O$) ist zwar ebenfalls cht als solche, aber in ihren Salzen bekannt. — Letztere können auf sehr rschiedene Weise erhalten werden; am einfachsten, wenn man die Lösung nes *schwefligsauren* Salzes mit freiem *Schwefel* kocht, wobei dieser geradezu die Verbindung mit eintritt:

$$\underset{\text{schwefligsaures Natrium}}{SO_3Na_2} + \underset{\text{Schwefel}}{S} = \underset{\text{unterschwefligsaures Natrium.}}{S_2O_3Na_2}$$

Die unterschwefligsauren Salze (Hyposulfite) sind leicht zersetzbar. Versucht man (durch irgend eine stärkere Säure) die unterschweflige Säure araus frei zu machen, so zerfällt diese sofort in *Schwefeldioxyd*, freien *chwefel* und *Wasser*:

$$S_2O_3Na_2 + 2HCl = 2NaCl + SO_2 + S + H_2O.$$

Jeber die Verwendung unterschwefligsaurer Salze s. bei „Natrium".

337. Polythionsäuren. Ausser den vorstehend beschriebenen kennt man och eine Reihe complicirter zusammengesetzter Sauerstoffverbindungen des Schwefels, elche, da sie sämmtlich mehrere Atome Schwefel enthalten, den gemeinsamen amen *Polythionsäuren* *) führen. Man unterscheidet sie durch vorgesetzte griechihe Zahlwörter, welche die Anzahl der Schwefelatome angeben. Da diesen äuren, die meist nur in Form ihrer Salze bekannt sind, keinerlei praktische Beeutung zukommt, so mag es genügen, sie nach Namen und Zusammensetzung ufzuführen. Es gehören hierher die

Säuren:		entsprechend den (hypothetischen) Anhydriden:
Dithionsäure	$S_2O_6H_2$	S_2O_5
Trithionsäure	$S_3O_6H_2$	S_3O_5
Tetrathionsäure	$S_4O_6H_2$	S_4O_5
Pentathionsäure	$S_5O_6H_2$	S_5O_5

Im Einklang mit dieser Bezeichnungsweise gebraucht man für *Schwefelsäure* nd *schweflige Säure*, da sie nur 1 Atom Schwefel enthalten, auch wohl die Namen „*Monothionsäure*" und „*monothionige Säure*".

In neuester Zeit ist noch das (sauerstoffreichste) Oxyd S_2O_7 dargestellt orden; es verhält sich als Anhydrid einer sehr unbeständigen Säure, die man *Jeberschwefelsäure* genannt hat. — Endlich existirt eine als *Hydroschweflige Säure* ezeichnete Verbindung SO_2H_2, welche mit grösster Begier Sauerstoff aufnimmt nd daher eines der energischsten Reductionsmittel vorstellt. Das entsprechende nhydrid ist bis jetzt nicht bekannt.

---

338. Schwefel und Wasserstoff. Man kennt die Verbindungen H_2S nd H_2S_2, welche dem Wasserstoffoxyd H_2O (Wasser) und dem Wasserstoffyperoxyd H_2O_2 analog zusammengesetzt sind und entsprechenderweise *Wasserstoffsulfid* und *Wasserstoffhypersulfid* benannt werden.

1. Wasserstoffsulfid H_2S

(meist schlechtweg *Schwefelwasserstoff* genannt).

339. Entstehungsweise: a) Wasserstoffgas und Schwefeldampf vereinigen sich direct, aber nur langsam und unvollständig zu Schwefelwasserstoff.

b) Aehnlich wie Metalloxyde und -chloride (§§ 134³; 235 c) werden auch ewisse Schwefelmetalle (Metallsulfide) beim Erhitzen in Wasserstoffgas zu Metall educirt, unter Bildung von Schwefelwasserstoff:

---

*) Von πολυς: viel; θειον: Schwefel.

$$\underset{\text{Schwefelsilber}}{Ag_2S} + \underset{\text{Wasserstoff}}{H_2} = \underset{\text{Silber}}{Ag_2} + \underset{\text{Schwefelwasserstoff.}}{H_2S}$$

In Berührung mit nascirendem Wasserstoff können auch Sauerstoffverbindungen des Schwefels (Schwefeldioxyd, Schwefelsäure etc.) unter Umständen Schwefelwasserstoff liefern (vergl. § 327). — Vorgänge, welche in der Natur die Entstehung desselben veranlassen, s. w. u.

c) Am bequemsten erhält man die Verbindung durch Zersetzung von Schwefelmetallen, zumal *Schwefeleisen*, mittelst stärkerer Säuren: wie *Schwefelsäure* oder *Chlorwasserstoff*, wobei sich unter Aufbrausen Schwefelwasserstoffgas entwickelt, während das entstandene Metallsalz gelöst bleibt:

$$\underset{\text{Schwefeleisen}}{FeS} + \underset{\text{Schwefelsäure}}{SO_4H_2} = \underset{\text{schwefelsaures Eisen}}{SO_4Fe} + \underset{\text{Schwefelwasserstoff.}}{H_2S}$$

$$FeS + \underset{\text{Chlorwasserstoff}}{2HCl} = \underset{\text{Chloreisen.}}{FeCl_2} + H_2S$$

Darstellung: Man bringt Stücke von Schwefeleisen in eine Gasentwicklungsflasche (Fig. 9, S. 74) und übergiesst mit verdünnter Schwefelsäure*) oder Chlorwasserstoffsäure. Das bei gewöhnlicher Temperatur reichlich sich entbindende Gas wird über warmem Wasser, oder zweckmässiger in der beim Chlor (§ 231) beschriebenen Weise aufgefangen.

Fig. 26.

Da Schwefelwasserstoff zu chemischen Zwecken sehr häufig gebraucht wird, so bedient man sich öfters des Fig. 26 abgebildeten Apparates, welcher eine längere und gleichmässig andauernde Entwicklung ermöglicht, zugleich aber auch gestattet, sie jederzeit nach Belieben zu unterbrechen oder in Gang zu bringen. Von den beiden unterwärts durch ein Gummirohr verbundenen Flaschen enthält A Schwefeleisen, B die verdünnte Säure. Bei offenem Hahn R gelangt die Säure zum Schwefeleisen, worauf die Gasentwicklung beginnt. Wird der Hahn geschlossen, so treibt das sich ansammelnde Gas die Flüssigkeit nach B zurück, wodurch die Entwicklung zum Stillstand kommt, um nach Oeffnen des Hahnes sogleich wieder zu

*) Concentrirte Schwefelsäure ist weder zur Entwicklung noch zum Trocknen des Gases geeignet, da sie dasselbe sofort zersetzt (s. w. u.)

beginnen u. s. f. — Sehr handlich ist auch der Fig. 27 abgebildete Kipp'sche Apparat, welcher, als auf dem nämlichen Princip beruhend, ohne weiteres verständlich sein dürfte.

340. Eigenschaften. Der Schwefelwasserstoff ist ein farbloses Gas, welches den Geruch faulender Eier (diese entwickeln Schwefelwasserstoff) in hohem Grade besitzt und eingeathmet sehr giftig wirkt. Das Gas ist schwerer als Luft (Gasdichte = 17).

Abkühlung auf — 70°, oder ein Druck von ungefähr 16 Atmosphären bei mittlerer Temperatur verwandelt dasselbe in eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit, die bei rascher Verdunstung soviel Kälte erzeugt, dass der Rest (bei — 85°) zu einer eisähnlichen Masse erstarrt.

Wasser von gewöhnlicher Temperatur nimmt sein etwa 3faches Volum des Gases auf; die entstandene Lösung: Schwefelwasserstoffwasser riecht und schmeckt wie das Gas, von dem sie durch Erhitzen wieder vollständig befreit werden kann.

Fig. 27.

341. Chemisches Verhalten. Der Schwefelwasserstoff lässt sich sehr leicht entzünden und verbrennt mit blauer Flamme zu *Wasser* und *Schwefeldioxyd*:

$$H_2S + 3O = H_2O + SO_2.$$

Bei spärlichem Luftzutritt verbrennt nur der leichter oxydirbare Wasserstoff, während freier *Schwefel* sich abscheidet; nimmt man daher die Verbrennung in einem hohen und engen Cylinder vor, so bekleidet sich dessen Wandung mit Schwefel.

Der Schwefelwasserstoff ist überhaupt leicht zersetzlich und zerfällt schon in mässiger Hitze (gegen 400° C.) in seine Bestandtheile. — Substanzen, welche irgend geneigt sind, Wasserstoff aufzunehmen, entziehen dies Element der Verbindung. Schwefelwasserstoffwasser trübt sich an der Luft sehr bald durch Abscheidung von feinzertheiltem *Schwefel*, indem der *Sauerstoff* der Luft den *Wasserstoff* in Beschlag nimmt, um damit *Wasser* zu bilden:

$$H_2S + O = H_2O + S.$$

Auch *Chlor*, *Brom*, *Jod* entziehen der Verbindung den Wasserstoff und scheiden *Schwefel* ab. (Es beruht hierauf eine Methode zur Darstellung von Brom- und Jodwasserstoff, §§ 272; 283.)

Sauerstoffreiche Substanzen: *Salpetersäure*, *Chromsäure*, *Uebermangansäure* etc. — auch concentrirte *Schwefelsäure* oxydiren (meist unter Abscheidung des Schwefels) den Wasserstoff zu Wasser und gehen dabei in sauerstoffärmere Verbindungen über: der Schwefelwasserstoff wirkt als energisches Reductionsmittel.

342. Verhalten gegen Metalle, Basen und Salze. In Berühru Metallen gibt der Schwefelwasserstoff Schwefelmetall und freien Wass

$$\underset{\textit{Schwefelwasserstoff}}{H_2S} + \underset{\textit{Silber}}{2Ag} = \underset{\textit{Schwefelsilber}}{Ag_2S} + \underset{\textit{Wasserstoff.}}{2H}$$

Die meisten Schwefelmetalle sind unlöslich in Wasser und lebhaft — Regel dunkel gefärbt. Blankes Silber (auch Gold, Blei u. s. w.) wird durch Schwefelwasserstoffgas oder -wasser sogleich **geschwärzt.**

Gemäss dieser ihrer Wirkung auf Metalle, und weil sie Lackmus sc röthet, kann unsere Verbindung als eine (den Haloïdsäuren vergleic Säure aufgefasst und „*Schwefelwasserstoffsäure*" benannt werden. Schwefelmetalle würden demnach als „Salze" dieser Säure z trachten sein.

343. Sie entstehen ebenfalls bei der Einwirkung von Schwefelwass auf Basen oder basische Oxyde, wobei zugleich *Wasser* gebildet wird:

$$PbO + H_2S = PbS + H_2O.$$

Bleioxyd PbO, in Berührung mit *Schwefelwasserstoff*, verwandelt sich in schwarzes *Schwefelblei.*

344. Zahlreiche Salze endlich (sowohl der Haloïd- als Sauerstoffs werden durch Schwefelwasserstoff zersetzt, unter Bildung von unlös Schwefelmetall und Freiwerden der Säure:

$$SO_4Cu + H_2S = CuS + SO_4H_2$$
$$CuCl_2 + H_2S = CuS + 2HCl.$$

Aus einer Lösung von *schwefelsaurem Kupfer* (oder *Kupferchlorid* — aus *Blei -*, *Silber -*, *Zinn -* und vielen anderen Metallsalzen) kann daher Zusatz von *Schwefelwasserstoff*wasser oder durch Einleiten des Gases s liches Metall in Form von unlöslichem Schwefelmetall niedergesc worden.

345. Wie leicht begreiflich lassen sich nur diejenigen Metalle au

346. Anwendung. Das verschiedenartige Verhalten der Metalle gegen Schwefelwasserstoff macht diese Verbindung zu einem werthvollen und vielgebrauchten Mittel, Metalle in ihren Lösungen zu entdecken, von einander zu unterscheiden und zu trennen. — Zur Unterscheidung dient insbesondere auch die meist lebhafte und oft ganz charakteristische Färbung der Niederschläge.

Es besitzt z. B. *Schwefelzink* eine weisse, *Schwefelmangan* eine fleischrothe, *Schwefelzinn* (SnS_2) eine hellgelbe Farbe; die Schwefelverbindungen von *Arsen* und *Antimon* (welche sich in dieser Hinsicht ganz den Metallen anschliessen) sind citronen- beziehungsweise orangegelb, die von *Blei*, *Silber*, *Kupfer*, *Eisen* u. a. mehr oder weniger tief braun bis schwarz gefärbt. — Handelt es sich darum, beispielsweise *Kupfer*, *Eisen* und *Calcium*, welche sich zusammen in einer Lösung befinden, von einander zu trennen, so wird durch Zusatz von Schwefelwasserstoff zunächst das Kupfer gefällt; in der vom Schwefelkupfer abfiltrirten Flüssigkeit kann man durch gleichzeitige Anwendung von Schwefelwasserstoff und Kaliumhydroxyd (oder Ammoniak) das Eisen niederschlagen, so dass in dem Filtrat vom Schwefeleisen schliesslich nur das Calcium verbleibt.

Umgekehrt können auch Metalle oder Metallverbindungen mit Vortheil benutzt werden, um die Anwesenheit von *Schwefelwasserstoff* (in Luft, Flüssigkeiten etc.) darzuthun.

Blankes *Silber*, oder ein mit der Lösung eines *Bleisalzes* getränkter Papierstreifen sind äusserst empfindliche Reagentien (§ 176) auf Schwefelwasserstoff; sie schwärzen sich noch sehr deutlich, wenn der Geruch kaum mehr die Gegenwart der Verbindung verräth.

347. Natürliches Vorkommen. Schwefelwasserstoffgas entströmt, insbesondere in vulkanischen Gegenden, hin und wieder dem Erdboden; gelöst findet es sich in einigen Mineralwässern (Schwefelquellen), ihnen medicinische Wirksamkeit ertheilend. — Bei der Fäulniss schwefelhaltiger organischer Substanzen (so der Eier) tritt stets Schwefelwasserstoff auf. Das Gas entwickelt sich daher — und öfters in gefahrdrohender Menge — in Abtritten und Senkgruben, besonders wenn diese nur selten entleert werden.

Schwefelsaure Salze, wenn sie bei mangelndem Luftzutritt mit organischen Substanzen längere Zeit in Berührung bleiben, können dadurch allmählig zu *Schwefelmetallen* reducirt werden, die dann leicht zur Bildung von Schwefelwasserstoff Veranlassung geben. Auf diese und ähnliche Vorgänge ist die Entstehung der natürlichen Schwefelwasser wohl meistens zurückzuführen.

2. Wasserstoffhypersulfid H_2S_2.

348. Gelbe, ölartige Flüssigkeit, die sich mit ähnlicher Leichtigkeit und in ähnlicher Weise zersetzt wie das Wasserstoffhyperoxyd (§ 150). — Schon in Berührung mit Wasser zerfällt die Verbindung sehr bald in Schwefelwasserstoff H_2S und freien Schwefel.

---

349. Schwefel und Chlor vereinigen sich in den Verhältnissen: SCl: SCl_2; SCl_4. Die beständigste dieser Verbindungen ist das

Schwefelchlorür SCl (richtiger S_2Cl_2), auch *Halbchlorschwefel* oder schlechthin *Chlorschwefel* genannt. Die Verbindung entsteht, wenn man Schwefel in trocknem Chlorgas erwärmt. Den Schwefel bringt man zu diesem Zweck in eine tubulirte Retorte, durch deren obere Oeffnung (Tubulus, s. Fig. 5 S. 62) Chlor eingeleitet wird. Das Schwefelchlorür destillirt über, als rothgelbe Flüssigkeit von scharfem Geruch und 1,68 spec. Gew.; Siedepunkt 139° C; Dampfdichte 67. Der Chlorschwefel raucht an der Luft und zersetzt sich mit *Wasser* (vergl. § 235[d]) nach der Gleichung:

$2S_2Cl_2$	+	$2H_2O$	=	SO_2	+	$4HCl$	+	$3S$.
Schwefelchlorür		*Wasser*		*Schwefeldioxyd*		*Chlorwasserstoff*		*Schwefel.*

Schwefelchlorür löst freien Schwefel leicht auf und dient (in Gemeinschaft mit Schwefelkohlenstoff, s. d.) um Gummiwaaren mit Schwefel zu imprägniren („vulkanisiren“).

Zweifach-Chlorschwefel SCl_2 (*Schwefeldichlorid*) und *Vierfach-Chlorschwefel* SCl_4 (*Schwefeltetrachlorid*) entstehen als rothe Flüssigkeiten, wenn man in die vorige Verbindung Chlor in geringerem oder grösserem Ueberschuss einleitet. Beide Substanzen sind sehr zersetzlich und zerfallen schon in gelinder Wärme wieder in Schwefelchlorür und freies Chlor.

350. *Schwefeloxychlorid* SO_2Cl_2 (*Sulfurylchlorid*) entsteht, wenn man ein Gemenge von Schwefeldioxyd und Chlor dem directen Sonnenlicht aussetzt, wobei sich die Gase zu einer farblosen, stechend riechenden Flüssigkeit vereinigen. Die Verbindung ist anzusehen als ein „Schwefelsäureanhydrid“, welches an Stelle eines der (zweiwerthigen) Sauerstoffatome, 2 Atome des (einwerthigen) Elements Chlor enthält. — Sie raucht an der Luft und gibt in Berührung mit *Wasser* Schwefelsäure und Chlorwasserstoff: $SO_2Cl_2 + 2H_2O = SO_4H_2 + 2HCl$.

351. Mit **Brom** und **Jod** liefert der **Schwefel** Verbindungen, die denen mit Chlor sehr ähnlich sind. — *Fluorschwefel* ist noch wenig untersucht.

Schwefel und Stickstoff lassen sich auf Umwegen zu der Verbindung N_2S_2 vereinigen. Der *Schwefelstickstoff* ist gelb, krystallisirbar und zersetzt sich beim Erhitzen, sowie durch Stoss oder Schlag, mit heftiger Explosion.

Analogie zwischen Sauerstoff und Schwefel:

Sulfosäuren, Sulfobasen, Sulfosalze.

352. Die Schwefelverbindungen des Wasserstoffs sind, wie wir oben gesehen haben, den betreffenden Sauerstoffverbindungen ganz entsprechend zusammengesetzt:

H_2O	H_2S
Wasserstoffoxyd (*Wasser*)	*Wasserstoffsulfid* (*Schwefelwasserstoff*).
H_2O_2	H_2S_2
Wasserstoffhyperoxyd	*Wasserstoffhypersulfid.*

[redacted]

Kaliumoxyd	K_2O	*Kaliumsulfid*	K_2S
Kupferoxyd	CuO	*Kupfersulfid*	CuS
Kupferoxydul	Cu_2O	*Kupfersulfür*	Cu_2S.

353. Die Analogie zwischen Oxyden und Sulfiden geht aber noch weiter. man bei den Sauerstoffverbindungen säurebildende und basische de unterscheidet, so giebt es auch säurebildende und basische fide. Sauerstoffsäuren, Sauerstoffbasen entstehen, wenn die betreffenden de die Elemente des *Wassers* aufnehmen; — ganz entsprechende Verlungen, sogen. „Sulfosäuren" und „Sulfobasen" entstehen aus Sulen durch Aufnahme der Elemente des *Schwefelwasserstoffs*. Beispiele:

$$\underset{\text{Kohlendioxyd}}{CO_2} + \underset{\text{Wasser}}{H_2O} = \underset{\text{Kohlensäure}}{CO_3H_2}$$

$$\underset{\text{Kohlendisulfid}}{CS_2} + \underset{\text{Schwefelwasserstoff}}{H_2S} = \underset{\text{Sulfokohlensäure}}{CS_3H_2}$$

$$\underset{\text{Calciumoxyd}}{CaO} + \underset{\text{Wasser}}{H_2O} = \underset{\text{Calciumhydroxyd}}{H_2CaO_2}$$

$$\underset{\text{Calciumsulfid}}{CaS} + \underset{\text{Schwefelwasserstoff}}{H_2S} = \underset{\text{Calciumhydrosulfid.}}{H_2CaS_2}.$$

z ähnlich wie säurebildende und basische Oxyde sich mit einander zu erstoffsalzen vereinigen, so gehen auch aus der Vereinigung säurebildender basischer Sulfide Verbindungen hervor, welche ganz den Charakter von en besitzen und daher „Sulfosalze" genannt werden:

$$\underset{\text{Kohlendioxyd}}{CO_2} + \underset{\text{Calciumoxyd}}{CaO} = \underset{\text{kohlensaures Calcium}}{CO_3Ca}$$

$$\underset{\text{Kohlendisulfid}}{CS_2} + \underset{\text{Calciumsulfid}}{CaS} = \underset{\text{sulfokohlensaures Calcium.}}{CS_3Ca}.$$

9. Selen

$Se = 79$.

354. Vorkommen. Dieses dem Schwefel nahestehende Element ist sehr sparsam verbreitet. In Verbindung mit Blei, Kupfer, Silber u. a. llen bildet es einige seltene Minerale, die vorzüglich in Schweden und Harz vorkommen. Es begleitet mitunter den gediegenen Schwefel und t sich in geringer Menge in manchen Kiesen. Werden diese zum Zweck Schwefelsäurefabrikation geröstet (§ 320), so verflüchtigt sich das Selen findet sich alsdann theils im Flugstaub der Oefen, theils in dem in den kammern allmählig sich absetzenden Schlamm wieder. Derartiges Material te Berzelius im Jahre 1817 zur Entdeckung des Elements.

Eigenschaften. Bei der (hier nicht näher zu erörternden) Art seiner Geung auf nassem Wege wird das Selen als braunrothes, amorphes Pulver ern. Geschmolzen und rasch abgekühlt, stellt es eine glasartige, fast schwarze, lünnen Splittern dunkelroth durchscheinende Masse dar. Dies glasartig rphe Selen besitzt das spec. Gew. 4,28 und löst sich in Schwefelkohlenstoff t auf. Längere Zeit gelinde erwärmt, oder nach dem Schmelzen langsam kühlt, geht es in eine krystallinische Modification von dunkelgrauer Farbe , welche das spec. Gew. 4,8 zeigt und in Schwefelkohlenstoff unlöslich ist.

Das Selen besitzt keinen Geruch und, da es in Wasser durchaus unlöslich auch keinen Geschmack. Es schmilzt bei 217° C (erst zäh- dann dünnflüssig) und siedet bei 700°. Der Dampf ist dunkelgelb und zeigt bezüglich seiner Dichte ein ähnliches Verhalten wie der Schwefeldampf (§ 299); erst über 1400° bleibt die Dampfdichte constant und beträgt alsdann 79.

An der Luft erhitzt, **verbrennt** das Selen mit röthlich blauer Flamme und unter Verbreitung eines an Rettig erinnernden Geruchs; es entsteht hierbei Selendioxyd.

Verbindungen des Selens.

355. Sie zeigen in chemischer Hinsicht die grösste Aehnlichkeit mit denen des Schwefels und besitzen ganz analoge Zusammensetzung.

356. Von **Selen und Sauerstoff** kennt man indess nur 2 Verbindungen.

1) ***Selendioxyd*** SeO_2 (*Selenigsäureanhydrid*) entsteht bei der Verbrennung des Elements in Sauerstoff oder Luft. Die dabei auftretenden Dämpfe verdichten sich beim Erkalten zu weissen Krystallnadeln. Die Verbindung ist also (im Gegensatz zu Schwefeldioxyd) bei gewöhnlicher Temperatur fest; bei 320° wird sie gasförmig, ohne vorher zu schmelzen. — In Wasser löst sich das Dioxyd leicht auf unter Bildung von

Seleniger Säure SeO_3H_2, welche beim Verdunsten der Lösung in farblosen Prismen krystallisirt. Sie entsteht auch beim Auflösen des Selens in concentrirter Salpetersäure, mithin unter Verhältnissen, wo Schwefel zu Schwefelsäure oxydirt wird (§ 317^a^). Selenige Säure ist nicht in dem Grad wie die schweflige Säure geneigt, sich höher zu oxydiren; sie wird im Gegentheil durch letztgenannte Verbindung vollständig reducirt, so dass freies Selen sich abscheidet:

$$\underset{\text{Selenige Säure}}{SeO_3H_2} + \underset{\text{Schweflige Säure}}{2SO_3H_2} = \underset{\text{Schwefelsäure}}{2SO_4H_2} + \underset{\text{Wasser}}{H_2O} + \underset{\text{Selen.}}{Se.}$$

2) ***Selentrioxyd*** SeO_3 ist als solches noch nicht dargestellt worden; die von diesem Anhydrid sich ableitende

Selensäure SeO_4H_2 ist in fast allen Eigenschaften der Schwefelsäure zum Verwechseln ähnlich. Sie entsteht durch Einwirkung kräftiger Oxydationsmittel auf selenige Säure; so z. B. wenn man Chlor in deren wässrige Lösung einleitet (Der Vorgang entspricht genau dem Verhalten des Chlors gegen schweflige Säure §§ 229, 309.) Salpetersäure bewirkt die Umwandlung nicht, dagegen können

Selensaure Salze (Selenate) leicht erhalten werden, wenn man Selen oder [redacted]

10. Tellur

Te = 128.

359. Vorkommen. Dieses 1782 durch Müller von Reichenstein entdeckte Element ist ebenfalls sehr selten. Es findet sich in Ungarn, Siebenbürgen und einigen Theilen Amerikas; zuweilen gediegen, meist jedoch in Verbindung mit Metallen als *Tellurgold*, *Tellurblei*, *Tellursilber* etc.

Eigenschaften. Aeusserlich einem Metalle ganz ähnlich, ist das Tellur zinnweiss, dabei aber spröde und leicht zu pulvern. Spec. Gew. = 6,25. Es ist in Rhomboëdern krystallisirbar, schmilzt bei 500° und kann in stärkerer Hitze destillirt werden. In Wasser wie in Schwefelkohlenstoff ist es unlöslich; concentrirte Schwefelsäure löst Tellur (wie auch Selen) auf, scheidet aber beim Verdünnen mit Wasser das Element unverändert wieder aus.*) — In chemischer Hinsicht schliesst sich das Tellur eng an das vorige Element an: *Schwefel*, *Selen*, *Tellur* bilden eine ähnliche Stufenfolge wie *Chlor*, *Brom* und *Jod*. Es zeigt sich das sehr deutlich an den

Verbindungen des Tellurs.

360. An der Luft erhitzt, verbrennt das Tellur mit blaugrüner Flamme zu *Tellurdioxyd* TeO_2, welches der Selenverbindung sehr ähnlich, aber schwieriger flüchtig ist. Dasselbe gilt von der *Tellurigen Säure* TeO_3H_2, welche ganz nach Art der selenigen erhalten wird.

Tellurtrioxyd TeO_3 bildet eine gelbe, fast unlösliche Masse und entsteht durch Erhitzen der *Tellursäure* TeO_4H_2. Diese entspricht der Schwefel- und Selensäure, ist krystallisirbar, ziemlich schwer löslich und wird am einfachsten durch Zersetzung tellursaurer Salze mittelst Schwefelsäure dargestellt. — Die tellursauren Salze entstehen, wie die selensauren, beim Glühen des Elements mit Nitraten.

361. *Tellurwasserstoff* H_2Te ist ein farbloses, übel riechendes, giftiges Gas, dem Schwefel- und Selenwasserstoff ähnlich und auf die nämliche Weise darstellbar. — Mit Metallen und Metallsalzen liefert er die (meist unlöslichen) Tellurmetalle, welche den Sulfiden und Seleniden entsprechen, jedoch nicht die Fähigkeit besitzen „Tellurosalze" zu bilden.

11. Phosphor

P = 31.

362. **Eigenschaften**. Auch dieses Element kann in verschiednen (allotropen) Zuständen mit wesentlich abgeänderten Eigenschaften auftreten.

a) Der gewöhnliche oder gelbe Phosphor ist hellgelb, dem Wachs ähnlich durchscheinend und wie dies in der Kälte spröde, in der Wärme weich. Er zeigt das spec. Gew. 1,83, schmilzt bei 44° und siedet bei 290° C (Dampfdichte = 62). In Wasser ganz unlöslich, wenig löslich in Aether und fetten Oelen, löst sich der Phosphor mit Leichtigkeit in *Schwefelkohlenstoff* und daraus in schönen, durchsichtigen Krystallen des regulären Systems gewonnen werden. Die charakteristische Eigenschaft, im Dunkeln zu leuchten hat dem Elemente den Namen verschafft (φωσφορος: „Lichtträger"). Gewöhnlicher Phosphor besitzt einen starken, unangenehmen Geruch und ist höchst giftig. — Das Leuchten beruht auf einer langsamen Oxydation (§ 92), denn es tritt nur bei Gegenwart von Sauerstoff ein.

*) Anmerk.: Dies Verhalten unterscheidet das Tellur wesentlich von den wahren Metallen, deren Gelöstwerden stets von chemischer Veränderung begleitet ist.

Auffallenderweise leuchtet der Phosphor nicht in **reinem** Sauersto sondern nur wenn dasselbe (an sich oder durch Gegenwart andrer Gase) hin lich verdünnt ist. — Bei dieser seiner langsamen Oxydation, namentlich an feuc Luft, verbreitet der Phosphor weisse Nebel, in denen man *salpetrigsaures Am* (§ 195^c) und *Ozon* (§ 114[2]) nachweisen kann. Der starke Geruch des Phos rührt vorwiegend von Ozon her; die als Produkt der langsamen Oxydation tretende *phosphorige Säure* (s. u.) ist geruchlos.

An der Luft erwärmt, entzündet sich der Phosphor bei 60° — dem schon in Folge mässiger Reibung — und verbrennt alsdann rasch und hell leuchtender Flamme unter Verbreitung eines weissen Rauches von *phorpentoxyd*. Sehr glänzend gestaltet sich die Erscheinung in reinem S stoff (§ 88). Seiner leichten Entzündlichkeit halber bewahrt man den I phor stets unter Wasser auf. Selbst innerhalb dieser Flüssigkeit übrigens die Verbrennung bewerkstelligt werden, wenn man dem unter hei Wasser geschmolzenen Phosphor durch Einblasen mittelst einer Röhre S stoff oder Luft zuführt (s. auch den Versuch § 265^a).

b) **Rother oder amorpher Phosphor.** Wird gewöhnlicher Phos unter Wasser befindlich, längere Zeit dem Lichte ausgesetzt, so färbt er allmählig roth. Rascher erfolgt die Umwandlung, wenn man Phosphor Luftabschluss) auf einer seinem Siedepunkt nahen Temperatur einige erhält. Etwa noch beigemengter gewöhnlicher Phosphor kann durch Schw kohlenstoff entfernt werden, worin die rothe Modification **unlöslich** ist. rothe oder amorphe Phosphor besitzt das spec. Gew. 2,14, ist, wie der I sagt, **unkrystallisirbar**, geruchlos, **ohne** giftige Eigenschaften; er leu nicht, schmilzt nicht und entzündet sich erst über 260°. Bei Luftabsc einer Temperatur ausgesetzt, welche nur wenig höher ist, als die, bei d entstand, nimmt er wieder die Eigenschaften des gewöhnlichen Phospho und destillirt in dieser Form über.

363. Chemisches Verhalten. Der Phosphor zeichnet sich (zum der gelben Modification) durch sehr lebhafte chemische Verwandtschaften

„Phosphorit" ziemlich häufig, sowie in kleinen Mengen durch jeden Boden verbreitet. Aus dem Boden werden die betreffenden Verbindungen durch die Pflanzen aufgenommen, die in ihrer Asche stets phosphorsaure Salze hinterlassen. Durch Vermittlung der Pflanzen gelangt der Phosphor in den Thierkörper, wo man ihn theils in phosphorhaltigen organischen Verbindungen (so im Gehirn), reichlicher in Form phosphorsaurer Salze wieder findet. Die Asche der Knochen, mehr als die Hälfte der Knochensubstanz ausmachend, besteht sehr überwiegend aus *phosphorsaurem Calcium*. Nicht in dem Masse, aber immerhin relativ reich an phosphorsauren Salzen sind die übrigen Organe (Muskeln u. s. w.), ferner die Secrete (Milch) und Excremente des Thierkörpers.

365. Darstellung. Phosphorsaure Salze bilden allemal den Ausgangspunkt für die Gewinnung des Phosphors, welche in grossem Massstabe fabrikmässig erfolgt. Die Entdecker dieses Elements (Brand in Hamburg 1669, und bald darauf Kunkel in Berlin) erhielten dasselbe zufällig bei der Verarbeitung von Harn, worin sie eigentlich Gold suchten; die Entdeckung war in ihren Folgen wichtiger, als wenn sie ihre nächste Absicht erreicht hätten. — Statt des Harns, der ziemlich arm ist an phosphorsauren Salzen, benutzt man (nach dem Vorgang von Gahn und Scheele 1769) jetzt fast ausschliesslich die Knochen.

Durch Glühen der Knochen bei Luftzutritt gewinnt man in den „weissgebrannten Knochen" oder der Knochenasche ein Material, welches beinahe lediglich aus unlöslichen Salzen der sogen. dreibasischen Phosphorsäure und zwar vorwiegend aus *normalem phosphorsauren Calcium* besteht. Durch Zusatz von *Schwefelsäure* wird die Knochenasche in der Weise zerlegt, dass man einmal schwerlösliches *schwefelsaures Calcium* (Gyps), anderseits *saures phosphorsaures Calcium* erhält, welches, als in Wasser sehr löslich, von dem Gyps leicht zu trennen ist. — Saure phosphorsaure Salze, die man sich aus neutralem Salz plus freier Phosphorsäure bestehend denken kann, lassen sich aber (wie die Phosphorsäure selbst) durch heftiges Glühen mit *Kohle* zu Phosphor reduciren, denn bei sehr hoher Temperatur übertrifft die Verwandtschaft des Kohlenstoffs zum Sauerstoff selbst die des Phosphors. Zu dem Zweck wird die (vom Gyps getrennte) Lösung des sauren Calciumsalzes unter Zusatz von Holzkohle zur Trockne verdampft und sodann in irdenen Retorten geglüht. Bei zunächst einzuhaltender gemässigter Hitze entweicht nochmals *Wasser* (von der Zersetzung des sauren Salzes herrührend) und es verbleibt ein Rückstand, der sich seiner Zusammensetzung nach als aus normalem Salz plus *Phosphorsäureanhydrid* (P_2O_5) bestehend ansehen lässt. Letzteres ist es, welches bei nunmehr gesteigerter Hitze seinen Sauerstoff an die *Kohle* vollständig abgibt:

$$P_2O_5 + 5C = 5CO + 2P;$$

in Folge dessen gasförmiges *Kohlenoxyd* CO gebildet wird, während freier *Phosphor* überdestillirt. — In der Retorte verbleibt normales phosphorsaures Calcium, das nach Behandlung mit Schwefelsäure u. s. w. bei der nächsten Operation wiederum mitbenutzt wird.

Der überdestillirende Phosphor wird in mit Wasser gefüllten Vorlage gesammelt, unter Wasser geschmolzen, filtrirt und nöthigenfalls durch nochmalige Destillation gereinigt. Meist pflegt man schliesslich den flüssigen Phosphor in (schwach conische) Glasröhren aufzusaugen und darin erkalten zu lassen, um auf diese Weise die Phosphorstangen des Handels zu gewinnen. — Der käufliche Phosphor enthält (von unreiner Schwefelsäure herrührend) häufig etwas *Arsen*.

366. Anwendung. Der Phosphor wird hauptsächlich und in bedeutender Menge zur Fabrikation von Feuerzeugen benutzt.

Der Kopf der gewöhnlichen Streichhölzer wird in der Weise hergestellt, dass man die Spitze der Hölzchen (welche bei Tausenden durch einen Rahmen festgehalten werden) in ein breiartiges Gemenge von *Phosphor*, *Leim* und etwas *Salpeter* mit wenig Wasser eintaucht. Der Leim dient blos als Bindemittel. Der Salpeter soll die durch Reibung bewirkte Entzündung des Phosphors noch lebhafter gestalten und kann zu dem Ende auch durch andere sauerstoffreiche Mittel (*chlorsaures Kalium*, *Mennige* etc.) ersetzt werden. Damit sich die Verbrennung auf das Holz selbst sicherer übertrage, wird der dem Kopf zunächst befindliche Theil (noch vor dem Eintauchen in die Phosphormasse) mit geschmolzenem *Schwefel* oder, bei den besseren Sorten, mit Stearin, Paraffin u. dergl. überzogen. Derartige Hölzchen entzünden sich an jeder beliebigen Reibfläche, sind aber eben dadurch gefährlich und überdies giftig. — Bei den sogen. schwedischen Streichhölzern fallen diese Uebelstände weg. Ihre Zündmasse enthält keinen Phosphor und besteht meist nur aus *chlorsaurem Kalium* und *Schwefel* (oder *Schwefelantimon*). Die Entzündung erfordert eine besonders präparirte Reibfläche, die als wesentlichen Bestandtheil *rothen Phosphor* enthält. Dieser entzündet sich, wie erwähnt, an sich nur schwierig; leicht dagegen, wenn er mit chlorsauren Salzen zusammen gerieben wird. Da die Verbrennung des rothen Phosphors, welche hier die Entflammung des Hölzchens vermittelt, nur an der geriebenen Stelle erfolgt, so kann die Reibfläche wiederholt benutzt werden.

Fernerweite Verwendung findet der Phosphor zur Darstellung zahlreicher chemisch und medicinisch wichtiger Präparate. — Phosphorhaltiger Mehlbrei dient zur Vertilgung von Ratten und Mäusen. — Von der hohen landwirthschaftlichen Bedeutung des Phosphors wird bei den betreffenden Verbindungen die Rede sein.

en versehen sind, um den in Folge der Verbrennung verbleibenden Bedarf durch frische Luft zu ersetzen.

haften: Weisse, lockere, pulverig-amorphe Substanz, die sich ır Glühhitze verflüchtigt. Die bemerkenswertheste Eigenschaft rpentoxyds ist seine ausnehmend grosse Verwandtschaft zu zerfliesst an der Luft sehr schnell und löst sich mit starker Erzischendem Geräusch in Wasser auf.

erde dasselbe aufzunehmen ist selbst noch grösser, als beim Schwefel-5; denn concentrirte Schwefelsäure gibt an Phosphorpentoxyd die Wassers ab, unter Bildung von Schwefeltrioxyd. — Als kräftig ehendes Mittel und namentlich als wirksamstes Mittel Gase auszuet das Phosphorpentoxyd entsprechende Anwendung.

hosphorsäuren. Wie sich dies schon in seiner energischen An-Wasser äussert, besitzt das Phosphorpentoxyd den Charakter bildenden Oxyds. Von den bisher betrachteten (so z. B. von ınlich zusammengesetzten Stickstoffpentoxyd) unterscheidet es sich seine Fähigkeit, die Elemente des Wassers nach mehreren Veremisch zu binden und dementsprechend nicht eine, sondern drei r ganz verschiedene Säuren zu liefern:

+ H_2O geben 2mal PO_3H; d. i. *einbasische Phosphorsäure* („*Metaphosphorsäure*")

+ $2H_2O$ „ $P_2O_7H_4$; d. i. *vierbasische Phosphorsäure* („*Pyrophosphorsäure*")

+ $3H_2O$ „ 2mal PO_4H_3; d. i. *dreibasische Phosphorsäure* („*Orthophosphorsäure*").

trachten zunächst die bekannteste und wichtigste dieser Ver-

1ª. Dreibasische Phosphorsäure

orsäure, auch *gewöhnliche Phosphorsäure* oder schlechtweg „*Phosphorsäure*" genannt).

ildungsweise und Darstellung. Sie entsteht: a) wenn man *toxyd* in heissem *Wasser* auflöst.

hrung mit kaltem Wasser bildet sich zunächst die einbasische e indess (wie auch die vierbasische) beim Erhitzen zum Sieden bald he Phosphorsäure übergeht.

r wie amorpher *Phosphor* wird von heisser *Salpetersäure* aufgelöst Entwicklung rother Dämpfe (§ 169) in 3basische Phosphorsäure

se gebräuchlichste Art der Darstellung bringt man Phosphor und nnte Salpetersäure in eine Retorte, erhitzt zum Sieden und giesst die verändert abdestillirende Salpetersäure stets wieder in die Retorte zur Phosphor gelöst ist. Die erhaltene Flüssigkeit wird (am besten in chale) so lange eingedampft bis alle Salpetersäure verjagt ist.

rpentachlorid (PCl_5, s. w. u.) liefert in Berührung mit *Wasser* unter tzung *Phosphorsäure* und *Chlorwasserstoff* nach der Gleichung:

$$PCl_5 + 4H_2O = 5HCl + PO_4H_3.$$

pfen der Flüssigkeit bleibt reine Phosphorsäure zurück.

aus ihren Salzen lässt sich die Phosphorsäure (wiewohl nicht z reinem Zustand) gewinnen. Wird z. B. **Knochenasche**, d. i.

das normale *Calciumsalz* unserer Säure mit *Schwefelsäure* behandelt, so en steht neben schwerlöslichem Gyps entweder saures phosphorsaures Calciu (vergl. § 365), oder — bei stärker vorwaltender Schwefelsäure — freie *Pho phorsäure.*

Da der Gyps nicht ganz unlöslich, und ein Ueberschuss an Schwefelsäu nicht wohl zu vermeiden ist, so enthält die auf diese Weise gewonnene Säur stets etwas schwefelsaures Calcium und freie Schwefelsäure beigemengt, die daraus nur auf ziemlich umständlichem Wege zu beseitigen sind.

371. Eigenschaften. Auf die eine oder die andere Art dargestellt und durch Abdampfen concentrirt, bildet die Phosphorsäure eine farblose syrupdicke Flüssigkeit, welche bei längerem Stehen durchsichtige Krystalle (rhombische Säulen) ausscheidet. Sie schmeckt noch in grosser Verdünnung stark aber angenehm sauer und ist weder ätzend noch giftig. Die concen trirte Säure besitzt das spec. Gew. 1,88 und verflüchtigt sich weder bei ge wöhnlicher Temperatur noch in der Wärme.

Bei Temperaturen über 160° wird die dreibasische Phosphorsäure zer setzt, indem sie unter Abgabe von *Wasser* zunächst in *Pyrophosphorsäure* und schliesslich in *Metaphosphorsäure* (s. diese) übergeht, welche letztere selbst in der Glühhitze nicht merklich verdampft.

372. Ihrem chemischen Charakter nach ist die Phosphorsäure eine ziemlich schwache Säure, deren Salze bei gewöhnlicher Temperatur wie durch Schwefelsäure, so auch durch Salpetersäure, Salzsäure und theilweise selbst durch die schwache Essigsäure Zerlegung erfahren. Da sie indess nicht flüchtig ist, so kehrt sich in höherer Temperatur das Verhalten um, derart, dass Salpetersäure, Salzsäure, Essigsäure etc. aus ihren Salzen durch Phosphorsäure ausgetrieben werden. In starker Hitze kann man durch Phos phorsäure selbst die schwefelsauren und überhaupt fast alle übrigen Salze zersetzen (wobei freilich streng genommen nicht mehr die Phosphorsäure als solche wirkt, sondern die in der Hitze daraus hervorgehende Pyro- und Meta

B. *Natriumhydroxyd* NaHO) den noch vorhandenen Wasserstoff gegen **tall austauschen**, wodurch sie in minder saure, beziehungsweise normale **genannte** neutrale) übergehen:

$$PO_4NaH_2 + NaHO = PO_4Na_2H + H_2O$$
$$PO_4Na_2H + NaHO = PO_4Na_3 + H_2O$$
$$PO_4NaH_2 + 2NaHO = PO_4Na_3 + 2H_2O.$$

Die sauren Phosphate sind in der Regel in Wasser löslich, die normalen mit wenig Ausnahmen unlöslich. Letztere lösen sich aber in (selbst sehr verdünnten) Säuren meistens leicht auf.

Es beruht dies darauf, dass die hinzutretende Säure einen Theil des Metalls Beschlag nimmt (damit ein lösliches Salz bildend), während der Rest des Metalls Form eines sauren (und somit ebenfalls löslichen) Salzes der Phosphorsäure bleibt. — So wird die an sich unlösliche Knochenasche = *normales phosphorsaures Calcium* $(PO_4)_2Ca_3$ durch verdünnte *Salpeter-* oder *Salzsäure* alsbald in Lösung bracht, gemäss den Gleichungen:

$$(PO_4)_2\overset{II}{Ca_3} + 4\,NO_3H = 2\,(NO_3)_2\overset{II}{Ca} + (PO_4)_2\overset{II}{Ca}H_4$$
$$(PO_4)_2\overset{II}{Ca_3} + 4\,HCl = 2\,\overset{II}{Ca}Cl_2 + (PO_4)_2\overset{II}{Ca}H_4.$$

In *Schwefelsäure* löst sich die Knochenasche nicht vollständig auf, weil das entstehende *schwefelsaure Calcium* (Gyps) als beinahe unlöslich sich abscheidet; der Flüssigkeit selbst findet man je nach der Menge der angewandten Schwefelsäure ein saures Calciumphosphat oder freie Phosphorsäure:

$$(PO_4)_2\overset{II}{Ca_3} + 2\,SO_4H_2 = 2\,SO_4\overset{II}{Ca} + (PO_4)_2\overset{II}{Ca}H_4$$
$$(PO_4)_2\overset{II}{Ca_3} + 3\,SO_4H_2 = 3\,SO_4\overset{II}{Ca} + 2\,PO_4H_3.$$

Vorstehende Gleichungen dienen somit den §§ 365, 370[d] erwähnten Vorgängen r näheren Erläuterung.

Die normalen Phosphate vertragen starke Glühhitze, ohne sich zu zersetzen; die sauren entlassen in höherer Temperatur *Wasser* und gehen dadurch in die w. u. zu besprechenden Salze der *Pyro-* und *Metaphosphorsäure* über.

374. Reactionen der Phosphorsäure. Die Salze der gewöhnlichen **basischen**) Phosphorsäure geben mit Silberlösungen (*salpetersaurem Silber* NO_3Ag) einen gelben Niederschlag.

Derselbe ist *normales Silberphosphat* PO_4Ag_3 und entsteht in den Lösungen wohl der neutralen als sauren phosphorsauren Salze (im letzteren Falle unter Freiwerden von Salpetersäure), ist aber in einem Ueberschuss von Säure leicht löslich.

Sehr charakteristisch ist ferner der weisse, krystallinische Niederschlag von *phosphorsaurem Ammoniak-Magnesium* $(PO_4\overset{II}{Mg}H\,.\,NH_3$ oder $PO_4\overset{II}{Mg}\,.\,NH_4)$, welcher entsteht, wenn man die Lösung eines Phosphates mit einem Gemisch von *Chlormagnesium*, *Salmiak* $(NH_3\,.\,HCl)$ und überschüssigem *Ammoniak* versetzt. — Die geringsten Spuren von Phosphorsäure oder phosphorsauren Salzen lassen sich noch entdecken, wenn man die zu prüfende Lösung mit *molybdänsaurem Ammoniak* und freier Salpetersäure vermischt: es bildet sich, zumal beim Erwärmen, ein schön gelber Niederschlag, der in Wasser und Säuren fast vollkommen unlöslich ist. (Der Vorgang kann erst später

erläutert werden). — *Eiweisslösungen* werden durch die gewöhnliche phorsäure **nicht** coagulirt (zum „Gerinnen" gebracht), was durch die stä Säuren sonst in der Regel geschieht.

1^b. *Einbasische oder Meta-Phosphorsäure* PO_3H.

375. Bildungsweise. Diese der Salpetersäure in ihrer Zusan setzung entsprechende Verbindung entsteht: a) durch Zerfliessen des *phorpentoxyds* an feuchter Luft oder beim Auflösen desselben in ka Wasser, wobei nur 1 Molecül *Wasser* chemisch in Wirkung tritt:

$$P_2O_5 + H_2O = 2PO_3H;$$

b) wenn man gewöhnliche (3basische) Phosphorsäure so lange e als dieselbe noch Wasser abgibt:

$$PO_4H_3 = H_2O + PO_3H.$$

Eigenschaften. In dieser Weise erhalten, bildet die Metapho säure eine amorphe, glasähnliche Masse („glasige Phosphorsäure" des Ha welche an der Luft feucht wird und sich in Wasser leicht löst. Sie sc in der Hitze, verflüchtigt sich selbst beim Glühen nur wenig und ist im Stande, die Salze fast aller anderen Säuren bei höherer Temp (vergl. § 372) zu zersetzen. — Beim Erhitzen in wässriger Lösung ge unter chemischer Bindung von Wasser, in gewöhnliche Phosphorsäure

376. Die **Salze** der einbasischen Phosphorsäure (**Metaphosphate**) ent bei der Neutralisation der Säure durch Basen, oder einfacher durch Erhitz 2fach sauren Orthophosphate:

$$PO_4KH_2 = PO_3K + H_2O.$$

Sie werden selbst durch Glühen nicht zersetzt, gehen aber bei län Kochen mit Wasser, rascher beim Erhitzen mit verdünnten Säuren — ind wieder *Wasser* aufnehmen — rückwärts in (saure) Salze der gewöhnlichen phorsäure über ($PO_3K + H_2O = PO_4KH_2$). — Mit starken Basen erhit fern sie normales Orthophosphat:

[redacted]

rhältniss gemischt und einige Zeit **gelinde** erwärmt, so vereinigen sie h geradauf zu *Pyrophosphorsäure*:

$$PO_4H_3 + PO_3H = P_2O_7H_4.$$

Eigenschaften. Weisse krystallinische, in Wasser leicht lösliche Masse. fällt Eiweisslösungen nicht und unterscheidet sich dadurch von der sonst nlichen Metaphosphorsäure. Wie diese gibt sie mit Silberlösung einen issen Niederschlag und kann dadurch von der gewöhnlichen Phosphorsäure terschieden werden.

Auf etwa 400° erhitzt, gibt die Pyrophosphorsäure Wasser aus und hinterst Metaphosphorsäure:

$$P_2O_7H_4 = H_2O + 2\ PO_3H.$$

Beim Erhitzen ihrer wässrigen Lösung nimmt sie umgekehrt Wasser af und verwandelt sich in gewöhnliche Phosphorsäure:

$$P_2O_7H_4 + H_2O = 2PO_4H_3.$$

378. Pyrophosphate. Als 4 basische Säure vermag die Pyrophosphorsäure Reihen von Salzen zu bilden, nämlich normale („neutrale") und 3 Arten saurer alze (vergl. § 373). — Am bekanntesten und beständigsten sind die normalen rophosphate. Sie entstehen, wenn man die 1 fach sauren Salze der gewöhnlichen osphorsäure erhitzt:

$$\underset{\textit{einfach saures phosphorsaures Natrium}}{PO_4Na_2H + PO_4Na_2H} = \underset{\textit{Wasser}}{H_2O} + \underset{\textit{normales pyrophosphorsaures Natrium}}{P_2O_7Na_4}$$

nd können ihrerseits die stärkste Glühhitze vertragen. Beim Kochen mit Wasser ascher mit Säuren) gehen die Pyrophosphate rückwärts in saure Salze der gehnlichen Phosphorsäure über.

Mit Silberlösung geben die löslichen Pyrophosphate, wie dies schon betreffs r Säure erwähnt, einen **weissen** Niederschlag. — Den weissen krystallinischen ederschlag von *phosphorsaurem Ammoniak-Magnesium*, so wie den gelben *Molybdän*ederschlag (§ 374) geben Pyrophosphate wie Metaphosphate erst dann, wenn sie vor mit Säuren gekocht und dadurch in Salze der gewöhnlichen Phosphorsäure ngewandelt wurden.

Vorkommen und Bedeutung der Phosphorsäure.

379. Freie Phosphorsäure hat man in der Natur niemals beobachtet. ie natürlich vorkommenden **Phosphate** gehören so gut wie ausschliesslich r **gewöhnlichen** (3 basischen oder Ortho-) Phosphorsäure an. Ueber die rt ihres Vorkommens ward schon früher das wichtigste angedeutet (§ 364); eiteres soll bei den betreffenden Metallen und in dem mineralogischen Abhnitt mitgetheilt werden. — Die Orthophosphate sollen (als die bei weitem ichtigsten unter den phosphorsauren Salzen) in der Folge einfach als Phosphate", die Säure als „Phosphorsäure" ohne weiteren Zusatz bezeichnet rden.

380. Es mag hier ausdrücklich bemerkt sein, dass man im Sprachgerauch des täglichen Lebens unter „*Phosphorsäure*" nichts weiter versteht s die Elementengruppe P_2O_5 — mithin überhaupt keine eigentliche „Säure", ndern das „säurebildende" *Phosphorpento* ... *sphorsäureanhydrid.* — nter dem „Phosphorsäuregehalt" einer Ve ... Düngemittels etc. t man sich danach nicht den Gehalt an ... ure, sondern nfach diejenige Menge *Phospho* ... nan auf und des vorhandenen Phos

Wir schliessen uns dieser herkömmlichen Ausdrucksweise der Kürze ha in soweit an, als Missverständnisse nicht eintreten können.

Es entspricht der erwähnte Gebrauch den früher üblichen Ansichten, wo man, was wir heute „säurebildende Oxyde" nennen, als „Säuren" betrachtete annahm, dass diese sogen. „wasserfreien" Säuren fertige Bestandtheile eigentlichen Säuren (vormaligen „Säurehydrate") sowohl, als ihrer Salze machten. Beispiele:

Jetzige Bezeichnung:		Aeltere Bezeichnung:
SO_3 *Schwefeltrioxyd (Schwefelsäureanhydrid)*	=	SO_3 *Schwefelsäure (wasserfreie)*
SO_4H_2 *Schwefelsäure*	=	SO_3, H_2O *Schwefelsäurehydrat*
P_2O_5 *Phosphorpentoxyd (Phosphorsäureanhydrid)*	=	P_2O_5 *Phosphorsäure (wasserfreie)*
PO_3H *1 bas. oder Metaphosphorsäure*	= (½)	P_2O_5, H_2O *Phosphorsäuremonohydrat*
$P_2O_7H_4$ *4 bas. oder Pyrophosphorsäure*	=	P_2O_5, $2H_2O$ *Phosphorsäuredihydrat*
PO_4H_3 *3 bas. oder Orthophosphorsäure*	= (½)	P_2O_5, $3H_2O$ *Phosphorsäuretrihydrat*

In den Salzen dachte man sich das Metall als fertig gebildetes Metallox und benannte beispielsweise die Salze der gewöhnlichen Phosphorsäure wie fo

PO_4Na_2H *1 fach saures phosphorsaures Natrium*	= (½)	P_2O_5, H_2O, $2Na_2O$ *neutrales phosphorsaures Natriumoxyd*
PO_4KH_2 *2 fach saur. phosphorsaur. Kalium*	= (½)	P_2O_5, K_2O, $2H_2O$ *saur. phosphorsaur. Kaliumoxyd*
$(PO_4)_2Ca_3$ *normales phosphorsaur. Calcium*	=	P_2O_5, $3CaO$ *basisch phosphorsaur. Calciumoxyd.*

[redacted]

Von den **Pflanzen** wissen wir, dass sie durchweg Phosphate enthalten; sind aber daran wesentlich ärmer als die Thiere, und es ist noch nicht Sicherheit erwiesen, welchen Zweck diese Verbindungen im Pflanzenrper erfüllen. Verhältnissmässig reich an phosphorsauren Salzen sind die men (namentlich der Getreidearten und Hülsenfrüchte — mit etwa 1—2 c. Phosphorsäure in ihrer trockenen Substanz), sowie überhaupt diejenigen anzentheile, in welchen stickstoffhaltige Verbindungen (*Proteïnsubstanzen*) nders vertreten sind. Man hat daher Grund anzunehmen, dass bei der zeugung eben dieser stickstoffhaltigen organischen Stoffe die Phosphorre eine, wenn auch noch nicht näher erkannte, Rolle spielt. — Wie dem h sei, als **sicher** müssen wir betrachten (denn es ist durch vielfache rsuche erwiesen), dass auch die **Pflanzen ohne Phosphorsäure nicht stehen können**. Es ist für ihr Gedeihen durchaus nothwendig, dass sie osphate aus dem Boden aufnehmen. — Anwesenheit einer genügenden enge von Phosphaten im Boden ist daher eine unerlässliche Bedingung für ssen **Fruchtbarkeit**.

382. Phosphorsäurehaltige Düngmittel. Bei der zwar sehr allgeinen, aber in der Regel nur sparsamen Verbreitung der Phosphorsäure*) weist es sich in den meisten Fällen als nützlich, oft geradezu als nothndig, den Phosphorsäuregehalt unserer Aecker künstlich zu vermehren, er zum mindesten dafür zu sorgen, dass der Gehalt nicht auf ein allzu ringes Mass herabsinkt.

In Gestalt pflanzlicher und thierischer Reste führen wir bei der altüblichen ngung mit Stallmist und ähnlichem Material dem Boden u. a. auch Phosphorre zu. Hierbei handelt es sich offenbar nur um solche Phosphorsäure, welche r Boden selbst seiner Zeit hergegeben hatte — mithin nicht um eine eigentliche reicherung, sondern nur um einen Wiederersatz des früher Entzogenen. Ein **llständiger** Wiederersatz kann aber (wenn wir die Gesammtheit im Auge belten) auf diese Weise niemals erzielt werden, denn ein beträchtlicher Theil der osphorsäurehaltigen Ernteerträge wird zu ganz anderen, als zu Zwecken der üngung verwendet. Dasjenige z. B. was für die menschliche Ernährung an rnern und Fleisch, oder in der Industrie an Knochen, Stroh u. s. w. verbraucht rd, schlägt ganz andere Wege ein und kehrt nicht, oder wenigstens niemals vollndig in den Boden zurück.

Es erscheint daher nicht selten geboten, zu speciell phosphorsäurereichen aterialien zu greifen, wie sie uns die „Hülfsdünger" und insbesondere die gen. **künstlichen Düngemittel** darbieten. Neben den **Knochen**, deren räftig düngende Wirkung**) seit lange bekannt ist, verwendet man mit Erlg auch rein **mineralische Phosphate**, welche als **Phosphorit**, **Apatit** s. w. stellenweise in mächtigen Lagern vorkommen.

Da gelöste oder doch leicht lösliche Substanzen von der Pflanzenwurzel eit leichter und rascher aufgenommen werden, als schwerlösliche, so leuchtet

---

*) Böden mit 0,1—0,2 Procent Phosphorsäuregehalt gelten schon für relav reich.

) Die Düngewirkung der Knochen beruht nicht ausschliesslich aber doch rossentheils auf ihrem Gehalt an Phosphorsäure. Dasselbe gilt vom **Guano. o nennt man bekanntlich die an einigen tropischen Küsten massenhaft abgegerten und im Laufe der Zeit mehr oder weniger veränderten Excremente geisser Seevögel. Die Guanoarten sind durchweg reich an Phosphorsäure und in elen Fällen an Stickstoff (Peruguano).

ein, dass auch die phosphorsäurehaltigen Düngemittel um so wirksam müssen, je leichter auflöslich sie sind. Durch möglichst weitgehend kleinerung (Knochenmehl) wird die Auflösung erheblich beschleunigt den in der Regel auch dann noch träge löslichen neutralen gibt man den leicht löslichen sauren Phosphaten in den meisten Fällen den V Derartige saure Phosphate werden unter dem Namen „Superphosphat genwärtig in enormer Menge verbraucht. Man erzeugt sie in beso Fabriken durch Behandeln von Knochen, Knochenkohle, Knochenasch auch mineralischer Phosphate mit *Schwefelsäure*. Näheres über diese pulation, welche man das „Aufschliessen" der Phosphorsäure nennt, anderer Stelle mitgetheilt werden.

2. *Phosphortrioxyd* P_2O_3

(*Phosphorigsäureanhydrid*).

383. Wird Phosphor bei spärlichem Sauerstoffzutritt erhitzt (e einer Röhre durch welche man einen langsamen Luftstrom leitet), s brennt er, mit grünlichem Licht, nur zu *Trioxyd* P_2O_3, welches eine lockere, dem Pentoxyd ähnliche Masse bildet. Das Trioxyd ist jed der Hitze leicht flüchtig und sublimirbar. An der Luft erhitzt, ent es sich und geht in das höhere Oxyd P_2O_5 über.

2a. *Phosphorige Säure* PO_3H_3.

384. Bildungsweise: a) Aus der vorigen Substanz beim Auflö *Wasser:*

$$P_2O_3 + 3\,H_2O = 2\,PO_3H_3.$$

b) Bei der langsamen Oxydation des *Phosphors* an feuchter Setzt man angefeuchteten Phosphor unter einer lose schliessenden

chen; die normalen Salze sind sehr unbeständig. Alle diese Salze gehen durch Aufnahme von Sauerstoff sehr leicht in Phosphate über.

3. *Phosphormonoxyd* P_2O
(*Unterphosphorigsäureanhydrid*).

385. Ist als solches nicht bekannt; dagegen kennt man eine von diesem Anhydrid (gemäss der Gleichung $P_2O + 3\ H_2O = 2\ PO_2H_3$) sich ableitende Säure, die

3ª. *Unterphosphorige Säure* PO_2H_3.

Sie kann nur aus ihren Salzen dargestellt werden, und zwar am besten durch Zerlegung von *unterphosphorigsaurem Baryum* in wässriger Lösung mit *Schwefelsäure* (vergl. § 332). — Eigenschaften: Farblose, im concentrirten Zustande dickliche Flüssigkeit von saurem Geschmack. Sie oxydirt sich, wie die phosphorige Säure, sehr leicht zu Phosphorsäure und wirkt noch kräftiger reducirend. Auch in der Hitze verhält sie sich jener ganz ähnlich, indem sie schon bei gelindem Erwärmen in *Phosphorsäure* und *Phosphorwasserstoff* zerfällt ($2\ PO_2H_3 = PO_4H_3 + PH_3$).

386. Unterphosphorigsaure Salze (Hypophosphite). Man kennt deren nur 1 Reihe, da nur eines der 3 Wasserstoffatome sich durch Metalle ersetzen lässt. Sie entstehen durch Einwirkung starker Basen auf Phosphor bei Gegenwart von Wasser, wobei zugleich Phosphorwasserstoff auftritt:

$4\ P$	+	$3\ KHO$	+	$3\ H_2O$	=	$3\ PO_2KH_2$	+	PH_3
Phosphor		*Kaliumhydroxyd*		*Wasser*		*unterphosphorigsaures Kalium*		*Phosphorwasserstoff.*

Der Vergang erklärt sich auf folgende Weise. Phosphor vermag an sich das Wasser nicht zu zerlegen, wird aber in seinen Verwandtschaften unterstützt durch die Gegenwart starker Basen (Kaliumhydroxyd, Baryumhydroxyd u. s. w.), da diese ihrerseits ein Bestreben haben, mit Säuren in Wirkung zu treten, um Salze zu bilden. Durch das Zusammenwirken dieser Verwandtschaften wird der Phosphor befähigt, das *Wasser* zu zerlegen und mit dessen Bestandtheilen einerseits *unterphosphorige Säure*, andrerseits *Phosphorwasserstoff* zu bilden:

$$4\ P + 6\ H_2O = 3\ PO_2H_3 + PH_3.$$

Die unterphosphorige Säure tritt aber schon im Moment ihrer Erzeugung mit der Basis in Wechselwirkung und liefert unterphosphorigsaures Salz.

Die unterphosphorigsauren Salze nehmen, wie die Säure selbst, leicht mehr Sauerstoff auf und zersetzen sich beim Erhitzen in entsprechender Weise.

---

387. Phosphor und Wasserstoff geben 3 Verbindungen, die nach dem Aggregatzustand, in welchem sie für gewöhnlich sich darbieten als

gasförmiger Phosphorwasserstoff PH_3,
flüssiger Phosphorwasserstoff PH_2 (richtiger P_2H_4),
fester Phosphorwasserstoff P_2H (oder P_4H_2)

unterschieden werden. Die erste Verbindung ist ein farbloses, sehr entzündliches Gas; der flüssige Phosphorwasserstoff kann leicht verflüchtigt werden und entzündet sich schon in der Kälte, sobald er nur mit Luft in Berührung kommt; der feste Phosphorwasserstoff ist etwas beständiger.

1. *Gasförmiger Phosphorwasserstoff* PH_3.

388. Bildungsweise. Diese dem *Ammoniak* NH_3 analog zusammengesetzte Verbindung entseht

a) Wenn man *Phosphor* mit *Wasser* und einer starken Basis (*Kalium-Calcium-Baryumhydroxyd* etc.) erhitzt, wobei, wie § 386 erläutert, zugleich unterphosphorigsaures Salz gebildet wird. Das auf diese Weise gewonnene

Phosphorwasserstoffgas ist niemals vollkommen rein, sondern enthält eine kleine Menge der flüssigen Verbindung P_2H_4 (dampfförmig) beigemengt, wodurch es die Eigenschaft erlangt, sich an der Luft sofort zu entzünden.

Versuch: In ein mit Gasableitungsrohr versehenes Kochfläschchen bringt man ein Stück gewöhnlichen Phosphor und übergiesst mit Kalilauge, Barytwasser oder Kalkmilch (d. i. Kalium-, Baryum- oder Calciumhydroxyd mit Wasser). Die Flüssigkeit muss bis nahe unter den Stopfen reichen, damit möglichst wenig Luft in dem Fläschchen verbleibt, weil andernfalls Explosionen eintreten könnten.*) Man erhitzt zum schwachen Sieden, während das freie Ende des Ableitungsrohres in eine Schale mit Wasser taucht. Jede einzelne Gasblase, sobald sie an der Oberfläche des Wassers zerplatzt, entzündet sich und verbrennt mit heller Phosphorflamme. Das Produkt der Verbrennung (*Phosphorsäure*) bildet dabei sehr regelmässige Nebelringe, welche mit eigenthümlicher Wirbelbewegung emporsteigen. — Fängt man das Gas in einem mit Wasser gefüllten Gläschen auf, so entzündet es sich beim Oeffnen desselben.

Vollkommen reines und daher nicht selbstentzündliches Phosphorwasserstoffgas kann nach eben dieser Methode erhalten werden, wenn man der Zersetzungsflüssigkeit *Alkohol* beimischt.

b) Die Verbindung *Phosphorcalcium* zersetzt sich in Berührung mit *Wasser* nach der Gleichung

$$\underset{\text{Phosphorcalcium}}{P_2Ca_3} + \underset{\text{Wasser}}{6H_2O} = \underset{\text{Calciumhydroxyd}}{3CaH_2O_2} + \underset{\text{Phosphorwasserstoff.}}{2PH_3}$$

Auch hierbei entsteht zugleich etwas flüssiger Phosphorwasserstoff, weshalb das Gas sich von selbst entzündet.

Für den Versuch genügt es, ein Stückchen Phosphorcalcium in ein Glas Wasser zu werfen, um sofortige Gasentwicklung und freiwillige Entzündung der Blasen zu beobachten. — Reines, nicht selbst entzündliches Gas entsteht, wenn man das *Phosphorcalcium* statt durch Wasser durch verdünnte *Salzsäure* zersetzt.

c) Beim Erhitzen der phosphorigen, wie der unterphosphorigen Säure (§§ 384, 385) erhält man ebenfalls reinen, nicht freiwillig entzündlichen Phosphorwasserstoff.

389. Eigenschaften. Das Phosphorwasserstoffgas ist farblos, schwerer als Luft (Gasdichte = 17), besitzt einen höchst unangenehmen, an Knoblauch und verdorbene Fische erinnernden Geruch und ist sehr giftig. In Wasser nur sehr wenig löslich. In mässiger Hitze zerfällt es in seine Bestandtheile.

ichkeit. Leitet man selbst entzündliches Phosphorwasserstoffgas durch eine gekühlte Röhre, so büsst es diese Eigenschaft ein, indem sich die Dämpfe gemengten Verbindung P_2H_4 alsdann verdichten. Man erhält auf diese en *flüssigen Phosphorwasserstoff* als eine farblose, das Licht stark brechende keit, welche an der Luft sich augenblicklich entzündet. Die Verbindung chon bei 30° C, und ihr Dampf ertheilt nicht blos dem Phosphorwasser- sondern auch dem Wasserstoff und anderen brennbaren Gasen die Eigen- an der Luft zu entflammen.

r flüssige Phosphorwasserstoff ist sehr unbeständig und zerfällt bei Be- mit sehr verschiedenen Substanzen, wie auch bei längerem Verweilen am ach der Gleichung $5P_2H_4 = 6PH_3 + P_4H_2$) in gasförmigen und

3. Festen Phosphorwasserstoff P_4H_2.

l. Dieser entsteht daher auch aus dem gewöhnlichen (flüssigen Phosphor- off enthaltenden) Phosphorwasserstoffgase, wenn dasselbe dem Licht aus- bleibt, wobei es seine Selbstentzündlichkeit allmählig verliert, in dem ls fester Phosphorwasserstoff, in Form eines gelben Pulvers, sich absetzt. feste Phosphorwasserstoff ist verhältnissmässig beständig und entzündet t bei 160°, oder durch starke Reibung.

---

2. **Phosphor und Stickstoff** geben auf Umwegen eine Verbindung PN_2, durch grosse Beständigkeit auszeichnet. Der *Phosphorstickstoff* ist ein lockeres Pulver, das in Wasser unlöslich ist und in der Glühhitze weder noch zersetzt wird. (Neueren Untersuchungen zufolge soll die Verbindung *asserstoff* enthalten und mit dem sogen. *Phospham* PN_2H identisch sein.)

---

3. **Phosphor und Chlor.** Gewöhnlicher Phosphor entzündet sich rgas und verbrennt darin mit grünlicher Flamme. Je nach den Mengen- issen können dabei die Verbindungen PCl_3 oder PCl_5 d. i. *Dreifach- ünffach-Chlorphosphor* entstehen.

Dreifach-Chlorphosphor, Phosphortrichlorid PCl_3. Darstellung: Man leitet Chlor durch eine tubulirte Retorte, in welcher Phosphor zum Schmelzen ird (vergl. Darstellung des Chlorschwefels, § 349); die Verbindung destillirt, rschüssigem Phosphor gemengt, in die Vorlage und wird durch nochmalige tion gereinigt. — Eigenschaften: Farblose, an der Luft stark rauchende keit von stechend scharfem Geruch. Spec. Gew. 1,62; Siedepunkt 74°; ichte 68,7. — Phosphortrichlorid zersetzt sich mit Wasser unter heftigem en nach der Gleichung:

$$\underset{\text{Phosphortrichlorid}}{PCl_3} + \underset{\text{Wasser}}{3H_2O} = \underset{\text{Chlorwasserstoff}}{3HCl} + \underset{\text{phosphorige Säure}}{PO_3H_3}$$

n daher zur Darstellung der *phosphorigen Säure* benutzt werden (§ 384 c). ese Zersetzung, welche an feuchter Luft allmählig vor sich geht, ist Ur- es Rauchens.

Fünffach-Chlorphosphor, Phosphorpentachlorid PCl_5 entsteht bei längerem n von Chlorgas in die vorige Verbindung, wobei die Flüssigkeit allmählig . — Weisse, krystallinische Substanz, welche an der Luft raucht und die gswerkzeuge noch heftiger angreift, als das Trichlorid. Sublimirt bei 100° schmelzen, wird aber in verschlossenen Gefässen bei etwa 150° flüssig. mpf wird in höherer Temperatur mehr und mehr gelb, in Folge einer g (Dissociation, § 144) in *Dreifach-Chlorphosphor* und freies *Chlor*; beim n stellt sich die ursprüngliche Verbindung wieder her. — Mit Wasser zer- ch das Pentachlorid äusserst heftig gemäss der Gleichung

$$\underset{\text{Phosphorpentachlorid}}{PCl_5} + \underset{\text{Wasser}}{4H_2O} = \underset{\text{Chlorwasserstoff}}{5HCl} + \underset{\text{Phosphorsäure}}{PO_4H_3}$$

nn daher zur Darstellung reiner Phosphorsäure dienen (§ 370 c). — Bei lung von weniger Wasser entsteht, neben Chlorwasserstoff, zunächst die lung

4. *Phosphoroxychlorid* $POCl_3$, nach der Gleichung:

$$PCl_5 + H_2O = 2HCl + POCl_3.$$

Diese Substanz kann angesehen werden als eine Verbindung von ***Phosphorpentoxyd*** und ***Phosphorpentachlorid*** ($5POCl_3 = P_2O_5, 3PCl_5$), oder auch als ein „Phosphorpentoxyd", welches an Stelle dreier 2werthigen Sauerstoffatome dreimal zwei 1werthige Chloratome enthält:

$$P_2\begin{matrix}O & O\\ O & O\\ & O\end{matrix} \qquad\qquad P_2\begin{matrix}O & Cl_2\\ O & Cl_2\\ & Cl_2\end{matrix}$$

Phosphorpentoxyd *Phosphoroxychlorid.*

Das Phosphoroxychlorid ist eine farblose, äusserlich dem Trichlorid ähnliche Flüssigkeit und zersetzt sich mit Wasser zu ***Phosphorsäure*** und ***Chlorwasserstoff*** ($POCl_3 + 3H_2O = 3HCl + PO_4H_3$).

395. Phosphor und Brom wirken in ganz ähnlicher Weise auf einander wie Phosphor und Chlor und geben die Verbindungen

Dreifach-Bromphosphor, Phosphortribromid PBr_3
Fünffach-Bromphosphor, Phosphorpentabromid PBr_5.

Beide sind feste, krystallinische Substanzen, die sich mit Wasser den Phosphorchloriden ganz analog zersetzen und zur Darstellung von ***Bromwasserstoff*** (§ 272) mit Vortheil benutzt werden.

Phosphor und Jod. Fünffach-Jodphosphor scheint nicht zu existiren, wohl aber kennt man einen der Chlor- und Bromverbindung entsprechenden *Dreifach-Jodphosphor* PJ_3 (*Phosphortrijodid*), eine rothe, krystallisirbare Substanz — und ausserdem die Verbindung *Zweifach-Jodphosphor* PJ_2, welche orangegelbe Prismen bildet. Beide entstehen durch directe Vereinigung der in passenden Verhältnissen zusammengebrachten Elemente und werden durch ***Wasser*** sehr leicht zersetzt. Der Dreifach-Jodphosphor liefert dabei nur ***phosphorige Säure*** und ***Jodwasserstoff***; der Zweifach-Jodphosphor scheidet zugleich freien ***Phosphor*** ab:

$$3PJ_2 + 6H_2O = 6HJ + 2PO_3H_3 + P.$$

Jodphosphor ist das beste Material für die Darstellung der Jodwasserstoffsäure (§ 283).

396. Phosphor und Schwefel. Die Verwandtschaft der beiden Elemente ist sehr gross; werden sie zusammen erhitzt, so treten leicht Explosionen ein. Ohne Gefahr lässt sich die Vereinigung bewirken, wenn man das Zusammenschmelzen unter Wasser vornimmt, oder amorphen Phosphor statt des gewöhnlichen verwendet. — Es existiren mehrere Schweflungsstufen des Phosphors oder ***Phosphorsulfide***, welche meist den betreffenden Sauerstoffverbindungen entsprechen, z. B. P_2S; P_2S_3; P_2S_5. Einige derselben bilden mit Schwefelmetallen Sulfosalze (§ 353), [redacted]

r Dampf selbst ist gelb, besitzt die beträchtliche Gasdichte 150, einen ngenehm knoblauchartigen Geruch und wirkt höchst giftig.

Das Element Arsen ist in Wasser und den gewöhnlichen Lösungsmitteln löslich und verhält sich daher auch in dieser Hinsicht den Metallen ähnh, — deren Lösung stets nur auf Grund chemischer Wirkungen erfolgt.

398. Chemisches Verhalten. Die Verwandtschaften des Arsens sind mlich bedeutend. Bei Luftzutritt erhitzt, verbrennt es mit bläulichweisser amme; mit glänzendem Licht in reinem Sauerstoff. Das Produkt der Verennung: ein weisser, leicht verdichtbarer Rauch ist *Arsentrioxyd* As_2O_3. ie nämliche Verbindung entsteht langsam, wenn Arsen (zumal feuchtes) nige Zeit der Luft ausgesetzt bleibt. Es verliert dann allmählig seinen lanz, wird matt und wirkt jetzt stark giftig („Fliegengift"), weil das die berfläche bedeckende, in Wasser lösliche Arsentrioxyd ein heftiges Gift ist. Das Arsen vereinigt sich ferner direct mit *Chlor* (unter Feuererscheinung), it *Brom*, *Jod*, *Schwefel* u. s. w.; weniger leicht mit den Metallen, wiewohl ele derartige Verbindungen existiren.

399. Vorkommen. In der Natur findet sich das Arsen theils frei, ufiger aber in Verbindung mit Sauerstoff, Schwefel und namentlich mit wissen Metallen. — Das gediegene Arsen führt auch den Namen „Scherenkobalt"; von seinen Metallverbindungen kommen häufiger vor die inerale: „Arsenikeisen" ($FeAs_2$), „Arsenkies" (FeSAs), „Kupfernickel" (d. i. *Arsennickel* NiAs), „Speiskobalt" (d. i. *Kobalt*, *Nickel*, *isen* mit *Arsen* verbunden) u. a. m. Die natürlichen *Schwefel*verbindungen s Arsens heissen „Realgar" (As_2S_4) und „Auripigment" (As_2S_3). — *rsentrioxyd* As_2O_3 findet sich als „Arsenblüthe", und gewisse Salze der *rsensäure* bilden die seltnern Minerale „Pharmakolith", „Kobaltblüthe" s. w. — Kleine Arsenmengen pflegen übrigens andere Mineralien häufig begleiten. Viele natürliche Schwefelmetalle („Kiese", „Blenden", „Glanze") B. und auch anderweitige Erze enthalten fast immer etwas Arsen, von m dann gewöhnlich ein Theil in die betreffenden Produkte mit übergeht rsengehalt der käuflichen Schwefelsäure, des gewöhnlichen Zinks, Phosphors c.). — Einige Mineralquellen enthalten Arsenspuren, und solche hat man ch mitunter in Pflanzen und Thieren nachgewiesen.

400. Gewinnung. *Arsentrioxyd* wird beim Erhitzen mit *Kohle* (vergl. 365) sehr leicht reducirt, wobei *Arsen* sublimirt und *Kohlenoxydgas* (CO) tweicht:

$$As_2O_3 + 3C = 3CO + As_2.$$

uf diese Weise kann das Arsen aus der Arsenikblüthe im Grossen dargestellt werden. Häufiger geschieht dies durch Sublimation gediegenen Arsens. as meiste Arsen wird jedoch aus dem Arsenikkies FeSAs (von den Bergten „Mispickel" genannt) gewonnen, welcher beim Erhitzen *Arsen* abgibt ter Hinterlassung von *Schwefeleisen*.

Im Handel führt das Arsen sehr verschiedene Namen als: „schwarzer rsenik", „Fliegenstein", „Scherbenkobalt" oder kurzweg „Kobalt" (Cobaltum) welch' letztere Benennungen nicht zur Verwechslung mit dem gleichmigen Kobaltmetall verleiten dürfen.

401. Verwendung. Das Element dient zur **Darstellung von Ars**
verbindungen, ferner als Fliegengift, und man **setzt es gewissen Metall**
mischen (Legirungen) zu, um ihnen erhöhten **Glanz (Spiegelmetall f**
optische Instrumente), oder sonst werthvolle **Eigenschaften zu ertheilen. F**
die Schrotfabrikation benutzt man arsenhaltiges Blei, **weil es alsdann bess**
gerundete Tropfen bildet.

Das Arsen selbst wurde etwa um das Jahr 1700 entdeckt, einige seiner Ve
bindungen sind seit den ältesten Zeiten bekannt.

Verbindungen des Arsens.

402. Nach Zusammensetzung und Verhalten derselben schliesst sich **d**
Arsen einerseits dem ***Phosphor*** (und in gewisser Weise dem ***Stickstoff***)
andererseits dagegen schon mehr den Metallen an. Von

403. Arsen und Sauerstoff kennt man die Verbindungen ***Arsentriox***
As_2O_3 und *Arsenpentoxyd* As_2O_5, welche den gleichnamigen Oxyden **des Pho**
phors entsprechen.

1. Arsentrioxyd As_2O_3

(*Arsenigsäureanhydrid* — im gewöhnlichen Leben auch „arsenige **Säure**",
„weisser Arsenik" oder „Giftmehl" genannt).

404. Bildungsweise; Gewinnung. Entsteht beim Verbrennen **d**
Elements in Sauerstoff oder Luft und findet sich fertig gebildet als „**Arseni**
blüthe". — Wie § 400 erwähnt, geben gewisse natürlich **vorkomme**
Arsenmetalle (Arseneisen, auch Arsenkies u. s. w.) in der **Hitze fre**
Arsen ab; werden dieselben bei hinreichendem Luftzutritt erhitzt („**geröstet**"),
so verbrennt das freiwerdende Arsen zu ***Arsentrioxyd***, dessen **Dämpfe m**
in gemauerten Kammern auffängt, woselbst sie sich zu einem **weissen Pulv**
(„Giftmehl") verdichten. Durch nochmalige Sublimation in eisernen **Gefäss**

[redacted]

beim Abkühlen ebenfalls (octaëdrische) Krystalle. Die im Krystallisiren be-
ne Flüssigkeit besitzt die merkwürdige Eigenschaft im Dunkeln zu leuchten.
ts krystallinisches (das porzellanartige) Trioxyd zeigt diese Erscheinung nicht:
ichtentwicklung kann daher nur eine Folge des Uebergangs der amorphen in
rystallinische Modification sein.

In Wasser löst sich das Arsentrioxyd ziemlich wenig und namentlich sehr langsam; die glasartige Form übrigens weit leichter, als die krystal-
lhe (erstere in 25, letztere in 90 Theilen Wasser). Heisses Wasser
t mehr davon auf.

Verwendung. Das Arsentrioxyd, der „weisse Arsenik", ist als eins
heftigsten Gifte bekannt, findet demungeachtet zuweilen medicinische
ndung, häufiger zur Vertilgung des Ungeziefers. Massenhaft verbraucht
die Verbindung zur Darstellung gewisser Farben (z. B. des sehr schönen,
ebenso gefährlichen Schweinfurter Grün) und bei der Bereitung des
s.

Als wirksamstes, wenn rechtzeitig angewandt ganz sicheres Gegenmittel bei
ikvergiftungen dient (frisch bereitetes) *Eisenhydroxyd*, welches mit dem
trioxyd eine völlig unlösliche und daher nicht weiter schädliche Verbindung
ht. — Uebrigens gehört Arsenik zu denjenigen Giften, an welche sich der
nismus allmählig gewöhnt. In einigen Gegenden, namentlich Steiermarks,
es Leute, die mit sehr kleinen Gaben anfangend, schliesslich nicht unbe-
nde Mengen Arsenik ohne Nachtheil vertragen. Er soll alsdann das all-
ine Wohlbefinden steigern, die Arbeitskraft (besonders beim Bergsteigen)
en und den Fettansatz begünstigen. Man behauptet, das Pferdehändler von
rer Eigenschaft des Giftes zuweilen Gebrauch machen, um ihren Thieren ein
res Ansehen zu geben.

406. Chemischer Charakter. Das Arsentrioxyd steht gleichsam auf
Grenze säurebildender und basischer Oxyde. Zu den Elementen des
ers hat es nur äusserst geringe Verwandtschaft. Seine wässrige Lösung,
als eine Lösung von $As_2O_3 + 3\ H_2O = 2\ AsO_3H_3$, d. h. von *arseniger*
re anzusehen ist, röthet Lackmus nur schwach und schmeckt nicht sauer
lern metallisch. Im reinen Zustande kann die betreffende Säure nicht
estellt werden, da beim Eindunsten der Lösung das Oxyd als solches sich
ler abscheidet. Deutlicher zeigt sich der säurebildende Charakter in
er Eigenschaft, mit basischen Oxyden Salze zu bilden (s. u.)

In anderer Hinsicht nähert sich das Arsentrioxyd bereits den basischen
len der Metalle. Weit leichter nämlich als in Wasser löst sich das
l in Säuren, wobei ebenfalls eine Art (wenn auch sehr unbeständiger)
e entstehen.

In *Chlorwasserstoffsäure* löst sich das Trioxyd anscheinend unverändert auf
5), in Wirklichkeit wird es dabei aber (wenigstens theilweise) in *Chlorarsen*
l_3 — also in eine Art Haloïdsalz — verwandelt, welches sich durch Kochen
Lösung verflüchtigen lässt:

$$As_2O_3 + 6HCl = 3H_2O + 2AsCl_3$$

Gegen *Schwefelwasserstoff* verhalten sich die sauren Lösungen des Arsen-
xyds ganz ähnlich wie viele Metallsalze (§ 344); es entsteht ein gelber
erschlag von *Schwefelarsen* As_2S_3.

407. Im übrigen ist das Arsentrioxyd eine Verbindung von mittlerer
ändigkeit. Durch Hitze allein wird es nicht zersetzt; in *Wasserstoff* er-
, dagegen nach Art der Metalloxyde (134[a]) reducirt:

$$As_2O_3 + 6H = 3H_2O + As_2.$$

Auch durch glühende *Kohle* wird die Reduction leicht bewirkt (§ 400

Hierauf gründet sich ein Verfahren, kleine Mengen Arsenik mit Sicherh zu erkennen. Bringt man in d äusserste Spitze der Fig. 28 a gebildeten Glasröhre ein Kör chen Arsentrioxyd, darüber ei Splitterchen Holzkohle, und e hitzt mittelst der Lampe zu nächst die Stelle, wo die Kohl liegt zum Glühen, dann erst da Trioxyd, so werden die Dämpf des letzteren durch die Koh reducirt, und es bildet sic oberhalb der erhitzten Stelle ei glänzend schwarzer Beschlag vo freiem *Arsen* (Arsenspiegel).

Fig. 28.

Andrerseits ist das Arsen trioxyd nicht abgeneigt, meh Sauerstoff aufzunehmen. Durc *Salpetersäure* z. B. wird e sofort höher (zu Arsensäure) oxydirt, und es besitzt daher das Arsentrioxy seinerseits den Charakter eines Reductionsmittels (vergl. auch § 192[b]).

Arsenige Säure AsO_3H_3.

408. Die (wahre) arsenige Säure ist, wie § 406 erwähnt, für sich noch nich dargestellt worden; dass ihr die obige Zusammensetzung und die Eigenschaft ein 3 basischen Säure zukommt schliesst man aus der Zusammensetzung der **arsenigsau ren Salze** (**Arsenite**). Sie werden einfach erhalten, indem man Arsentrioxyd mit ein Basis zusammenbringt, z. B. mit Kaliumhydroxyd (Kalilauge) worin es sich schne auflöst:

$$\underset{\textit{Arsentrioxyd}}{As_2O_3} + \underset{\textit{Kaliumhydroxyd}}{6\,KHO} = \underset{\textit{arsenigsaures Kalium}}{2\,AsO_3K_3} + \underset{\textit{Wasser.}}{3\,H_2O}$$

Die arsenigsauren Salze, von denen die **normalen** am bekanntesten sind werden durch Säuren leicht zersetzt (unter Abscheidung von *Arsentrioxyd* und [redacted]

Dreibasische Arsensäure AsO_4H_3

ho-*Arsensäure, gewöhnliche Arsensäure* oder einfach „*Arsensäure*").

. Bildungsweise: a) Arsensäureanhydrid löst sich bei Berührung sser allmählig zu dreibasischer Arsensäure:

$$As_2O_5 + 3\ H_2O = 2\ AsO_4H_3.$$

In der Regel gewinnt man die Arsensäure (nach Art der Phosphor-durch Oxydation von *Arsen* oder *Arsentrioxyd* mittelst *Salpetersäure*.

de lösen sich in mässig verdünnter Salpetersäure beim Erwärmen leicht er reichlicher Entwicklung rother Dämpfe (bei Anwendung von Arsentri-uptsächlich aus *Stickstofftrioxyd* bestehend, vergl. § 192 b). Aus der durch pfen concentrirten Lösung erhält man farblose, wasserhaltige Krystalle von ammensetzung $2AsO_4H_3 + H_2O$, die beim Erhitzen auf 100° ihr Krystall-verlieren und reine Arsensäure hinterlassen.

genschaften. Die (dreibasische) Arsensäure ist in Wasser sehr öslich und verhält sich als ziemlich starke, der Phosphorsäure in Stücken ähnliche Säure. Wie diese gibt sie beim Erhitzen schritt-Vasser aus, indem sie erst in *Pyroarsensäure* und dann in *Metaarsen-*übergeht. Während aber die Metaphosphorsäure in stärkerer Hitze weiter verändert wird, hinterlässt die Metaarsensäure zuletzt reines id (As_2O_3).

rch Reductionsmittel (Schwefelwasserstoff, Schwefeldioxyd u. s. w.) ie Arsensäure zu arseniger Säure (resp. Arsentrioxyd) reducirt. — sensäure ist ebenfalls stark giftig, wirkt aber trotz grösserer Löslich-nder heftig, als das Arsentrioxyd.

arsensauren Salze (**Arseniate**) sind den Phosphaten in vieler Be-ähnlich. Die Salze der gewöhnlichen Arsensäure geben mit *Chlormagnesium*, und *Ammoniak*, sowie andrerseits mit *Molybdänsäure* Niederschläge, die mit er gewöhnlichen Phosphorsäure (§ 374) fast genau übereinstimmen. Mit ung geben die Arseniate einen rothbraunen Niederschlag von der Zu-setzung AsO_4Ag_3.

wendung: Die Arsensäure wird in der Färberei und Zeugdruckerei benutzt.

. **Arsen und Wasserstoff.** Man kennt nur 1 Verbindung, den igen

Arsenwasserstoff AsH_3,

seiner Zusammensetzung dem Phosphorwasserstoffgas PH_3 und dem iak NH_3 entspricht.

. Bildungsweise: a) Die Elemente Arsen und Wasserstoff ver-sich nicht direct mit einander; leicht dagegen, wenn beide in „statu " befindlich (§ 152).

tiges Wasserstoffgas reducirt in der Hitze Arsenverbindungen (Arsen-u. a.) ohne sich mit dem freiwerdenden Arsen zu vereinigen. Ebenso-wirkt nascirender Wasserstoff (ein Gemenge von Zink und Schwefelsäure uf freies Arsen ein. — Bringt man dagegen das *Wasserstoff* entwickelnde mit einer Arsenverbindung (etwa *Arsentrioxyd*) zusammen, so vereinigt reducirte Arsen im Momente der Ausscheidung ebenfalls mit Wasserstoff:

$$As_2O_3 + 6H_2 = 3H_2O + 2AsH_3.$$

(Der Vorgang ist mithin vergleichbar der Bildung von Ammoniak aus Salpetersäure, § 185). Wie Arsentrioxyd wirken hierbei auch die meisten übrigen Arsenverbindungen: *Arsensäure* und deren Salze, *Chlorarsen* u. s. w. — nicht aber das in sauren Flüssigkeiten ganz unlösliche *Schwefelarsen*.

Man erhält auf diese Weise niemals reinen Arsenwasserstoff, sondern stets ein Gemenge dieses Gases mit überschüssigem Wasserstoff.

b) Reines Arsenwasserstoffgas entwickelt sich (nach Art des Schwefelwasserstoffs) sobald man gewisse Arsenmetalle, zumal *Arsenzink* mit verdünnter Schwefelsäure oder *Chlorwasserstoffsäure* übergiesst:

$$Zn_3As_2 + 6HCl = 3ZnCl_2 + 2AsH_3.$$

Das gewöhnliche Zink des Handels ist selten ganz frei von Arsen und liefert daher ein Wasserstoffgas, welches meist etwas Arsenwasserstoff beigemengt enthält. Derselbe Fall tritt (gemäss der unter a. beschriebenen Zersetzung) ein, wenn man sich roher, arsenhaltiger Schwefelsäure bedient.

414. Eigenschaften. Bei Versuchen mit Arsenwasserstoff ist grösste Vorsicht geboten, da diese gefährlichste aller Arsenverbindungen, schon in geringer Menge eingeathmet, tödtlich wirkt. Ausser dem Entdecker Gehlen sind diesem furchtbaren Gifte noch mehrere andere Chemiker zum Opfer gefallen. — Das Arsenwasserstoffgas ist farblos, von höchst unangenehm knoblauchartigem Geruch. Gasdichte = 39; durch starke Kälte zur Flüssigkeit condensirbar.

Seiner Zusammensetzung nach muss *Arsenwasserstoff* AsH_3 dem *Phosphorwasserstoff* PH_3 und dem *Ammoniak* NH_3 an die Seite gestellt werden. Während jedoch Ammoniak sehr leicht, Phosphorwasserstoff wenigstens unter Umständen mit Säuren zu salzartigen Verbindungen zusammentritt, besitzt der Arsenwasserstoff diesen basenähnlichen Charakter nicht mehr. (Geht schon aus der Art seiner Darstellung — aus sauren Flüssigkeiten — hervor.)

Das Gas ist entzündlich und verbrennt mit bläulich weisser Flamme zu *Wasser* und *Arsentrioxyd*, welches als weisser Rauch erscheint:

$$2AsH_3 + 6O = As_2O_3 + 3H_2O.$$

Bei ungenügendem Luftzutritt verbrennt nur der Wasserstoff unter Abscheidung von freiem *Arsen*. Dasselbe findet statt, wenn man die Flamme etwas abkühlt, z. B. durch einen Porzellanscherben, der sich alsdann mit glänzend schwarzbraunen Arsenflecken bedeckt. In schwacher Glühhitze zerfällt der Arsenwasserstoff an sich in seine Bestandtheile: leitet man daher das Gas durch eine glühende Röhre, so setzt sich hinter der erhitzten Stelle freies Arsen als metallisch glänzender Arsenspiegel ab.

Das beschriebene Verhalten zeigt der Arsenwasserstoff auch dann noch, wenn er mit viel Wasserstoffgas vermengt ist. Es beruht hierauf die

415. Marsh'sche Arsenikprobe. Versuch: Die Flasche *a*, Fig. 29, dient zur Entwicklung von Wasserstoffgas mittelst Zink und Schwefelsäure. Das Gas wird durch eine mit Baumwolle oder Chlorcalcium gefüllte Röhre *d* von übergerissenen Theilen befreit, durch ein — zweckmässig stellenweise verengtes — Rohr *b* geleitet und an dessen Spitze entzündet. (Betreffs zu beachtender Vorsicht vergl. § 129[2]). — Waren die Materialien rein, so brennt das Gas mit kaum leuchtender Flamme. Bringt man jetzt eine kleine Menge einer festen oder gelösten Arsenverbindung oder irgend einer arsenhaltigen Substanz (Arsentrioxyd, Arsensäure, Schweinfurter Grün etc.) durch den Trichter in die Flasche, so ändert die Flamme sehr bald ihr Ansehen: sie wird bläulich weiss, stösst weissen Rauch aus und setzt an einer hineingehaltenen Porzellanschale dunkle Arsenflecke ab. Wird nunmehr die Röhre *b* mittelst der Lampe erhitzt, so bildet sich alsbald ein Arsenspiegel, der namentlich an den verengten Stellen deutlich hervortritt.

Vährend dieser Operation nimmt (bei nicht allzu lebhaftem Gasstrom) die Wasser-offflamme ihre ursprüngliche Beschaffenheit wieder an, da alles Arsen innerhalb r Röhre zur Abscheidung gelangt. — Dieses von **Marsh** zuerst angegebene erfahren gestattet, selbst ausserordentlich kleine Arsenmengen ($^1/_{100000}$ Gramm) h mit voller Sicherheit zu entdecken und ist für den gerichtlichen Nachweis i Vergiftungsfällen von besonderem Werth.

Zu beachten bleibt übrigens, dass reines Arsen und Schwefelarsen in dieser Veise **nicht** geprüft werden können; und ferner, dass die Verbindungen des

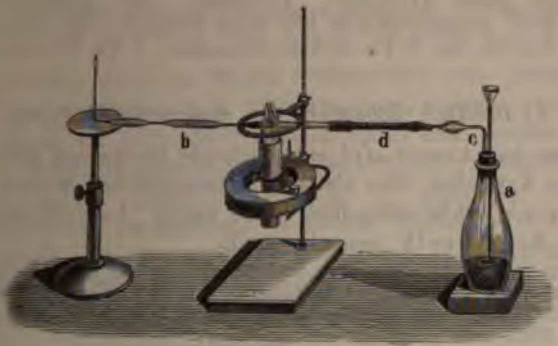


Fig. 29.

timons ein denen des Arsens **ähnliches** Verhalten zeigen. Die Antimonflecke d Antimonspiegel (s. w. unten) sind jedoch schon in ihrem Ansehen von denen s Arsens merklich verschieden. Ein sicheres Unterscheidungsmittel besitzen wir den unterchlorigsauren Salzen (§ 262): mit einer Lösung von *unterchlorigsaurem trium* befeuchtet, verschwinden die Arsenflecke sogleich, wogegen die des Anti-ns unverändert bleiben.

---

416. Arsen und Chlor, Brom, Jod etc. Den Halogenen gegenüber rhält sich das Arsen ganz ähnlich wie Phosphor; es vereinigt sich mit en diesen Elementen direct, liefert indess nur je 1 Verbindung. Der Me-ähnlichkeit des Arsens entsprechend, nähern sich diese Verbindungen in nchen Stücken den Haloïdsalzen.

Dreifach-Chlorarsen, *Arsentrichlorid* $AsCl_3$ entsteht unter Feuererscheinung, nn man gepulvertes Arsen mit trocknem Chlorgas zusammenbringt und ist eine were, farblose, bei 134° siedende Flüssigkeit. In **wenig** ohne Veränderung lich, wird die Verbindung durch **viel** *Wasser* zersetzt, unter Bildung von *Chlor-sserstoff* und Abscheidung von *Arsentrioxyd*:

$$2AsCl_3 + 3H_2O = As_2O_3 + 6HCl.$$

hitzt man dagegen Arsentrioxyd mit Chorwasserstoffsäure zum Sieden, so wird ngekehrt Chlorarsen gebildet und mit den Säuredämpfen verflüchtigt (s. § 406). ir haben hier wiederum ein Beispiel von mit der Temperatur sich auffällig dernden Verwandtschaften.

Dreifach-Bromarsen $AsBr_3$ ist der vorigen Verbindung ähnlich, aber fest und ystallinisch. *Arsentrijodid* AsJ_3 bildet glänzend rothe Krystalle, *Arsentrifluorid* , eine farblose rauchende Flüssigkeit. Gegen Wasser verhalten sich alle Verbindungen dem Chlorarsen analog.

---

417. Arsen und Schwefel liefern die Verbindungen: As_2S_2; As_2S_3; As_2S_5. Sie besitzen viel Aehnlichkeit mit **Schwefelmetallen**.

1) *Zweifach-Schwefelarsen, Arsendisulfid* As_2S_2.

Findet sich unter dem Namen „Realgar" als Mineral in schönen stallen (monoklinen Prismen) von gelbrother Farbe und kann künstlic halten werden, wenn man *Schwefel* mit *Arsen* (oder mit *Arsentrioxyd*) i eignetem Verhältniss zusammenschmelzt. (In letzterem Fall entwickelt *Schwefeldioxyd* nach der Gleichung $2As_2O_3 + 7S = 3SO_2 + 2As_2S_2$)

Ein solchergestalt gewonnenes, meist nicht ganz reines Disulfid kommt der Bezeichnung „rothes Arsenglas", „Arsenrubin" oder „Rubinschwefel" i Handel und dient hauptsächlich in der Feuerwerkerei. Das sogen. indis Weissfeuer besteht aus 2 Th. rothem Arsenglas, 7 Th. Schwefel und 2 Salpeter.

2) *Dreifach-Schwefelarsen, Arsentrisulfid* As_2S_3.

418. Diese dem Arsentrioxyd entsprechende Verbindung kommt eb in monoklinen Krystallen oder blätterig krystallinischen Massen als M vor, welches seiner schön goldgelben Farbe wegen „Auripigment", „ ment" oder „Rauschgelb" genannt ward.

Durch Zusammenschmelzen von *Schwefel* mit *Arsen* (oder *Arsentriox* auch diese Substanz künstlich zu gewinnen. Ein derartiges Präparat wi den Handel im Grossen dargestellt, enthält meist viel Arsentrioxyd beig und dient als Malerfarbe.

Am reinsten erhält man das Arsentrisulfid durch Fällen einer Lösung von *Arsentrioxyd* mit *Schwefelwasserstoff* (vergl. § 406):

$$As_2O_3 + 3H_2S = As_2S_3 + 3H_2O.$$

Es entsteht hierbei als schön gelber Niederschlag, der getr ein citrongelbes Pulver liefert. Das Arsentrisulfid ist in der Hitze sc bar und unzersetzt sublimirbar; es ist unlöslich in Wasser und Sä löst sich dagegen sehr leicht in basischen Flüssigkeiten: als Kalilaug tronlauge, Ammoniak, ferner in Kaliumsulfid, Natriumsulfid u. s. w. Zusatz einer stärkeren Säure wird es aus diesen Lösungen unver

[redacted]

ie Auflöslichkeit des Arsentrisulfids in Sauerstoffbasen (z. B. Kalium-
yd, Kalilauge) beruht auf gleichzeitiger Bildung eines Sauerstoffsalzes und
ulfosalzes:

$$\underset{\text{...trisulfid}}{As_2S_3} + \underset{\text{Kaliumhydroxyd}}{6KHO} = \underset{\text{sulfarsenigsaures Kalium}}{AsS_3K_3} + \underset{\text{arsenigsaures Kalium}}{AsO_3K_3} + \underset{\text{Wasser.}}{3H_2O}$$

den sulfarsenigsauren Salzen zu Grunde liegende 3 basische *sulf-
Säure* AsS_3H_3 ist für sich nicht bekannt, da sie ausserordentlich
n *Trisulfid* und *Schwefelwasserstoff* zerfällt: $2AsS_3H_3 = As_2S_3 +$
Sie zeigt demnach ein der arsenigen Säure (§ 408) entsprechendes
en.

sulfarsenigsauren Salze (Sulfarsenite) sind grossentheils leicht
mit starken Säuren, z. B. Chlorwasserstoff versetzt geben sie (da die
nige Säure für sich nicht bestehen kann) einen gelben Niederschlag
entrisulfid unter gleichzeitiger Entwicklung von *Schwefelwasserstoff*:

$$\underset{\text{...senigsaures Kalium}}{2AsS_3K_3} + \underset{\text{Chlorwasserstoff}}{6HCl} = \underset{\text{Arsentrisulfid}}{As_2S_3} + \underset{\text{Chlorkalium}}{6KCl} + \underset{\text{Schwefelwasserstoff.}}{3H_2S.}$$

Auflösung von Arsentrisulfid in Kalilauge (oder Ammoniak u. s. w.),
wie oben erwähnt, ein Gemisch von arsenigsaurem und sulfarsenigsaurem
hält, scheidet auf Zusatz einer Säure sämmtliches Arsen als gelbes Tri-
ieder ab, ohne dabei Schwefelwasserstoff zu entwickeln:

$$...sS_3K_3 + AsO_3K_3 + 6HCl = 6KCl + As_2S_3 + 3H_2O.$$

3) *Fünffach-Schwefelarsen, Arsenpentasulfid* A_2S_5.

0. Diese (dem Arsenpentoxyd entsprechende) Verbindung findet sich
der Natur, kann aber durch Zusammenschmelzen des *Trisulfids* mit
l in passendem Verhältniss gewonnen werden. — Da die Verbindung
s unlöslich, so könnte man erwarten, sie (ähnlich wie das Trisulfid
zu erhalten gemäss der Gleichung:

$$\underset{\text{Arsenpentoxyd}}{As_2O_5} + \underset{\text{Schwefelwasserstoff}}{5H_2S} = \underset{\text{Arsenpentasulfid}}{As_2S_5} + \underset{\text{Wasser.}}{5H_2O}$$

inleiten von *Schwefelwasserstoff* in eine Lösung von Arsenpentoxyd
Arsensäure) erhält man jedoch nicht Fünffachschwefelarsen als Nieder-
sondern ein Gemenge von *Dreifachschwefelarsen* und freiem *Schwefel*.
erklärt sich dies dadurch, dass die Arsen-Sauerstoffverbindung durch
lwasserstoff zunächst reducirt wird zu *Arsentrioxyd* unter Abscheidung
wefel, worauf dann das Trioxyd mit weiteren Antheilen Schwefelwasser-
bekannter Weise sich umsetzt.

ines Arsenpentasulfid lässt sich dagegen als ein gelber Niederschlag
n, wenn man die Lösung sulfarsensaurer Salze (s. u.) mit einer
n Säure vermischt. — Das Arsenpentasulfid sieht dem Trisulfid sehr
und verhält sich gegen Lösungsmittel in ganz entsprechender Weise.

3^a. *Sulfarsensäure* AsS_4H_3.

1. Auch das Fünffach-Schwefelarsen ist ein säurebildendes Sulfid; die
nde, 3 basische *Sulfarsensäure* ist jedoch ebenso unbeständig wie die
nige und nur in Salzen bekannt. — Sulfarsensaure Salze (Sulf-
e) erhält man am einfachsten, indem man die Lösung arsensaurer
wefelwasserstoff sättigt:

$$AsO_4K_3 + 4H_2S = AsS_4K_3 + 4H_2O$$

Arsensaures Kalium *Schwefelwasserstoff* *sulfarsensaures Kalium* *Wasser.*

Auf Zusatz stärkerer Säuren geben sie unter Schwefelwasserstoffentwic einen gelben Niederschlag von *Arsenpentasulfid* und werden daher zur stellung dieser Verbindung (s. o.) benutzt:

$$2AsS_4K_3 + 6HCl = 6KCl + As_2S_5 + 3H_2S.$$

Sulfarsensaures Kalium *Chlorwasserstoff* *Chlorkalium* *Arsenpentasulfid* *Schwefelwasser*

---

422. Von der Eigenschaft seiner Verbindungen, aus saurer Lösung *Schwefelwasserstoff* vollständig gefällt zu werden, macht man namentlich häufig Anwendung, wenn es sich darum handelt, das *Arsen* aus irgend we Substanzen (z. B. in Vergiftungsfällen) vorläufig abzuscheiden. Um in de treffenden Niederschlägen, deren Farbe durch beigemengte Stoffe nicht seltei deckt ist, das Arsen endgültig nachzuweisen, ist das Marsh'sche Verfahren unmittelbar geeignet, da Schwefelarsen durch nascirenden Wasserstoff nich ändert wird (vergl. §§ 413; 415). Durch Abdampfen mit rauchender Salpeter kann man den Niederschlag in Arsensäure überführen und alsdann im Marsh' Apparat prüfen. Einfacher ist es jedoch, das *Schwefelarsen* mit einem tro Gemisch von *kohlensaurem Natrium* und *Cyankalium* in einem Röhrchen zu g wobei man direct Arsenspiegel erhält, indem das Cyankalium den Schwefe nimmt.

---

13. Antimon
(Stibium)
Sb = 122.

423. Seinen physikalischen Eigenschaften nach ist das Antimon e tall, in seinem chemischen Charakter und nach dem Verhalten seiner V dungen dagegen schliesst es sich eng an Phosphor und Arsen an. - Antimon ist metallglänzend zinnweiss, etwas ins bläuliche spielend, spröde und leicht zu zerstossen. Es besitzt blättrig krystallinisches (

(s. w. u.): in Köngswasser (§ 248) löst sich das Antimon auf, unter Bildung von Antimonchloriden.

425. Vorkommen. Das Antimon findet sich bisweilen gediegen, selten als Oxyd Sb_2O_3 („Weisspiessglanzerz" oder „Antimonblüthe"); öfter in Verbindung mit Metallen (als *Antimon-Nickel* NiSb, *Antimonsilber* Ag_3Sb u. s. w.), am häufigsten aber in Verbindung mit Schwefel. — *Schwefelantimon* Sb_2S_3 kommt als Mineral theils für sich vor (als „Grauspiessglanzerz" oder „Antimonglanz"), theils auch mit andern Schwefelmetallen, zu Sulfosalzen verbunden. Dahin gehören z. B. die Minerale „Kupferantimonglanz" (= *Schwefelantimonkupfer*), „Rothgültigerz" (= *Schwefelantimonsilber*) u. a. m. Fast ganz allgemein sind die Antimonverbindungen von denen des *Arsens* begleitet. — In der organischen Natur hat man Antimon noch nicht vorgefunden.

426. Gewinnung. Das käufliche Antimon entstammt zum grössten Theil dem Grauspiessglanzerz Sb_2S_3. Dies Mineral kann seiner leichten Schmelzbarkeit halber von dem beigemengten Gestein durch einfaches Ausschmelzen („Absaigern") getrennt werden und kommt, auf diese Weise gewonnen, als „rohes Schwefelantimon", „Antimonium crudum", auch wohl kurzweg „Antimon" genannt, in den Handel. — Um aus diesem Material das Element selbst zu erhalten, bedient man sich hauptsächlich zweier Methoden:

a) das *Schwefelantimon* wird mit metallischem *Eisen* (alten Abfällen) zusammengeschmolzen, wobei letzteres der Verbindung den Schwefel einfach entzieht:

$$Sb_2S_3 + 3Fe = 3FeS + 2Sb.$$

b) Wird *Schwefelantimon* an der Luft schwach aber anhaltend erhitzt (geröstet), so verbrennt der Schwefel zu gasförmigem *Schwefeldioxyd*, das Antimon zu *Antimonoxyd*, welches im Rückstand verbleibt. Das so gewonnene Antimonoxyd (ebenso auch das natürlich vorkommende Weisspiessglanzerz) kann durch Erhitzen mit *Kohle* leicht reducirt werden (vergl. §§ 365; 400).

Das in den Handel gebrachte Antimon ist niemals vollkommen rein, sondern enthält kleine Mengen von Blei, Eisen, Kupfer und in der Regel auch etwas Arsen. Die Befreiung von diesen Beimischungen ist ziemlich umständlich; am leichtesten erhält man das chemisch reine Element aus künstlich dargestelltem, reinen Antimonoxyd durch Erhitzen mit Kohle.

427. Verwendung. Das Antimon selbst wird hauptsächlich zu Metalllegirungen benutzt. Das Letternmetall der Buchdrucker z. B. besteht aus Blei mit 20 bis 25 pCt. Antimon, wodurch es den richtigen Härtegrad erlangt. — Antimonverbindungen finden wichtige medicinische Verwendung und zeichnen sich durch eine stark brechenerregende, in grösserer Gabe giftige Wirkung aus. — Schon im Mittelalter war das Antimon als Arzneimittel bekannt und geschätzt.

Verbindungen des Antimons.

428. Antimon und Sauerstoff vereinigen sich zu *Antimontrioxyd* Sb_2O_3 und *Antimonpentoxyd* Sb_2O_5, welche den beiden Arsenoxyden entsprechen. (Eine dritte Verbindung: Sb_2O_4 ist nicht als besondere Oxydationsstufe, sondern als eine Doppelverbindung aus Trioxyd und Pentoxyd anzusehen.)

1. Antimontrioxyd Sb_2O_3
(*Antimonigsäureanhydrid*).

429. Darstellung. Die meist schlechtweg ***Antimonoxyd*** genannte Verbindung findet sich als „Weisspiessglanzerz" fertig in der Natur vor. Sie wird künstlich erhalten: a) beim Verbrennen des Antimons an der Luft. Brennendes Antimon verbreitet einen dichten weissen Rauch, der sich an kalten Gegenständen zu kleinen glänzenden Krystallen verdichtet.

b) Gepulvertes Antimon wird durch verdünnte *Salpetersäure* in weisses, in der Säure unlösliches Antimonoxyd verwandelt.

c) *Antimontrichlorid* gibt mit *Wasser* einen weissen Niederschlag (von Antimonoxychlorid), der durch Waschen mit warmer Sodalösung (*kohlensaurem Natrium*) in reines Antimonoxyd übergeht.

430. Eigenschaften. Weisses, meist krystallinisches Pulver, beim Erhitzen vorübergehend gelb werdend. In stärkerer Hitze schmelzbar und sublimirbar. Durch Abkühlung der Dämpfe kann es je nach Umständen in regulären Octaëdern oder rhombischen Prismen erhalten werden; das Antimonoxyd ist daher dimorph (und zugleich mit Arsentrioxyd isomorph, s. §§ 51; 405). Im Gegensatz zu der Arsenverbindung ist das Antimontrioxyd in Wasser ganz unlöslich.

431. Chemischer Charakter. Aehnlich wie Arsentrioxyd ist auch das Antimontrioxyd ein Mittelding zwischen einem säurebildenden und basischen Oxyd, seine basischen Eigenschaften sind aber entschieden vorwiegend. Mit den Bestandtheilen des *Wassers* vereinigt es sich nicht direct; doch kann eine derartige Verbindung (*antimonige Säure*) auf Umwegen erhalten werden.

Sie entsteht als weisser Niederschlag, wenn man *Antimontrichlorid* mit einer Lösung von *Natriumhydroxyd* (oder mit kohlensaurem Natrium) in der Kälte zusammenbringt:

$$\underset{\text{Antimontrichlorid}}{SbCl_3} + \underset{\text{Natriumhydroxyd}}{3NaHO} = \underset{\text{Chlornatrium}}{3NaCl} + \underset{\text{antimonige Säure}}{SbO_2H} + \underset{\text{Wasser}}{H_2O}$$

organischen Säuren, namentlich von *Weinsäure* leicht aufgelöst, und ein
lz von *weinsaurem Antimon* mit *weinsaurem Kalium* bildet den bekannten
weinstein".

2. *Antimonpentoxyd* Sb_2O_5
(*Antimonsäureanhydrid*).

. Ist (ganz nach Art der Arsenverbindung, § 409) durch schwaches der *Antimonsäure* zu erhalten. Hellgelbes, amorphes Pulver, unlöslich ser, löslich in Salzsäure.

wickelt in starker Hitze Sauerstoff, hinterlässt aber nicht Trioxyd, sondern bindung Sb_2O_4, welche gewöhnlich *antimonsaures Antimonoxyd* genannt wird wie ein Gemisch von Antimonpentoxyd und -trioxyd verhält (Sb_2O_5 + $2Sb_2O_3$). Eben diese Verbindung entsteht durch Aufnahme von Sauer- nn Antimontrioxyd an der Luft längere Zeit geglüht wird.

Antimonpentoxyd ist ein entschieden säurebildendes Oxyd und zwar an 2 Säuren desselben, nämlich:

die einbasische *Metaantimonsäure* SbO_3H
die vierbasische *Pyroantimonsäure* $Sb_2O_7H_4$.

gewöhnlichen (3basischen) Phosphorsäure und Arsensäure entsprechende verbindung scheint nicht zu existiren.

. *Metaantimonsäure* SbO_3H, auch wohl kurz *Antimonsäure* genannt, ent- nn *Antimon* mit concentrirter *Salpetersäure* längere Zeit erwärmt wird.*) t ein weisses, in Wasser wie Salpetersäure kaum lösliches Pulver, welches Lackmuspapier deutlich röthet. Ihre Salze sind meist in Wasser ganz .

oantimonsäure $Sb_2O_7H_4$, auch *Diantimonsäure* (zuweilen fälschlich „Meta- säure") genannt, ist der vorigen sehr ähnlich, aber etwas leichter löslich er und Säuren. Sie entsteht als weisser Niederschlag, wenn man *Fünf- rantimon* mit *Wasser* zusammenbringt:

$$2SbCl_5 + 7H_2O = Sb_2O_7H_4 + 10HCl;$$

nn man die Lösung eines pyroantimonsauren Salzes mit einer stärkeren ermischt. — Salze dieser 4basischen Säure bilden sich, wenn man Meta- säure oder deren Salze mit starken Basen zusammenschmelzt.

r beinahe allen übrigen Säuren charakterisirt sich die Pyroantimonsäure , dass sie mit *Natrium* ein unlösliches Salz bildet, wesshalb sie zur Er- und Abscheidung des Natriums benutzt werden kann.

. **Antimon und Wasserstoff** geben nur die Verbindung

Antimonwasserstoff SbH_3,

mit *Arsenwasserstoff* grosse Aehnlichkeit besitzt, in ganz der näm- Weise dargestellt wird und eben solche Zersetzungserscheinungen bietet § 412 u. ff.). Das mit grünlichweisser Flamme verbrennende Gas setzt em Porzellan u. dgl. mattschwarze Antimonflecke ab und bildet, ine glühende Röhre geleitet, Antimonspiegel, welche man bei ober- her Betrachtung mit den Arsenspiegeln verwechseln könnte. Da jedoch timon weniger flüchtig ist, als das Arsen, so bildet sich der Antimonspiegel ler erhitzten Stelle, lässt sich schwieriger von einer Stelle zur andern

---

*) Auch in der Kälte findet lebhafte Einwirkung statt, doch erhält man als- n Gemenge von Antimonsäure mit Antimontrioxyd.

treiben und schmilzt dabei theilweise zu glänzenden Kügelchen. Ein g… sicheres Unterscheidungsmittel bietet (nach § 415) das unterchlorigsa… Natrium.

435. Antimon und Halogene wirken ganz ähnlich auf einander, w… wir dies bezüglich des Arsens und Phosphors erfuhren. Gepulvertes Anti… entzündet sich in Chlorgas (§ 223) und liefert, wofern nicht das Chlor … sehr vorwaltet, die Verbindung

Antimontrichlorid $SbCl_3$ (*Dreifach-Chlorantimon*, *Antimonchlorür*). Si… wird bequemer erhalten, wenn man Antimonoxyd (§ 431) oder *Schwefelanti…* Sb_2S_3 mit *Salzsäure* erhitzt; im letztern Falle entweicht *Schwefelwasserst…*

$$Sb_2S_3 + 6HCl = 2SbCl_3 + 3H_2S.$$

Dampft man die Lösung in einer Retorte stark ein, so verflüchtigt si… zunächst die überschüssige Salzsäure und schliesslich destillirt auch das Chl… antimon über. — Weisse, weiche krystallinische Masse, ihrer butterarti… Consistenz halber ehemals „Antimonbutter" genannt. Schmilzt bei 7… siedet bei 223° und zerfliesst an feuchter Luft. In wenig Wasser oder … verdünnter Salzsäure löst sich die Verbindung unverändert auf. Grösser… Zusatz von reinem Wasser bewirkt Zersetzung nach der Gleichung

$$\underset{\text{Antimontrichlorid}}{SbCl_3} + \underset{\text{Wasser}}{H_2O} = \underset{\text{Antimonoxychlorür}}{SbOCl} + \underset{\text{Chlorwasserstoff.}}{2HCl.}$$

Die neben freier Salzsäure sich bildende Verbindung SbOCl, d. i.

Antimonoxychlorür scheidet sich hierbei als weisser, unlöslicher Nieder… schlag aus, der im getrockneten Zustand das „Algarothpulver" der Apo… theken darstellt (welches übrigens nach Umständen auch etwas abweichend… Zusammensetzung besitzen kann). Durch Behandlung mit Sodalösung wird das Algarothpulver in reines *Antimonoxyd* übergeführt (§ 429 c).

Antimonpentachlorid $SbCl_5$ entsteht, wenn man Antimon oder Antimonchlorü… mit einem Ueberschuss von Chlor zusammenbringt und bildet eine gelbliche

lantimon niemals vollkommen rein, vielmehr der Regel nach vermengt
us Schwefelarsen, Schwefeleisen und anderen Schwefelmetallen.

rstellung: Die Verbindung kann künstlich erhalten werden durch
enschmelzen der Elemente; vollkommen rein erhält man sie am leich-
lurch Fällung einer Lösung von *Antimonchlorid* mit *Schwefelwasser-*

$$2SbCl_3 \;+\; 3H_2S \;=\; Sb_2S_3 \;+\; 6HCl$$

;enschaften. Das Antimontrisulfid entsteht hierbei als schön pomme-
lber Niederschlag, der getrocknet ein etwas dunkler gefärbtes, amor-
lver bildet. Dasselbe ist leicht schmelzbar und erstarrt dann zu
tallisch grauen strahlig-krystallinischen Masse, welche ganz die
aften des Grauspiessglanzerzes besitzt. — Bei Abschluss der Luft stärker
sublimirt die Verbindung ohne Zersetzung. Durch Rösten wird sie in
trioxyd verwandelt (§ 426[b]). — Verdünnte Schwefelsäure wirkt auf
antimon nicht ein; in starker *Salzsäure* löst es sich, namentlich beim
n leicht auf (§ 435) und dient daher bisweilen zur Darstellung von
wasserstoff. Gegen Salpetersäure verhält sich Schwefelantimon ähn-
reines Antimon (§§ 424; 433 — der Schwefel wird dabei theils als
ausgeschieden, theils zu Schwefelsäure oxydirt).

em chemischen Charakter nach ist das Arsentrisulfid wie die
rbindung ein säurebildendes Sulfid. Eine „*sulfantimonige Säure*"
(der antimonigen Säure analog) ist zwar noch nicht dargestellt wor-
r man kennt Sulfosalze, welche dieser Zusammensetzung entsprechen.
tehen z. B. beim Auflösen des *Trisulfids* in *Schwefelkalium*, *Schwefel-*
u. s. w., nach der Gleichung:

$$Sb_2S_3 + K_2S = 2SbS_2K;$$

ch (neben antimonigsaurem Salz) beim Auflösen des Trisulfids in Kali- oder
uge (vergl. § 419).

ren fällen aus diesen Sulfosalzen *Dreifach-Schwefelantimon* als orange-
Niederschlag wieder aus.

Fünffach-Schwefelantimon, Antimonpentasulfid Sb_2S_5. Findet sich
der Natur, kann aber (entgegen der Arsenverbindung § 420) durch
von *Antimonpentachlorid* mittelst *Schwefelwasserstoff* erhalten werden.
ich schlägt man indess den beim Arsen angegebenen Weg ein, d. h.
setzt die Lösung eines sulfantimonsauren Salzes mit einer stärkeren

beiden Fällen entsteht das Fünffach-Schwefelantimon als orangegelber
chlag, welcher dem Trisulfid ähnlich, aber etwas heller gefärbt ist und
m Namen Goldschwefel als wichtiges Arzneimittel benutzt wird.
Erhitzen entweicht *Schwefel* und es verbleibt *Antimontrisulfid*.

fantimonsäure SbS_4H_3. Gegen basische Sulfide verhält sich das Fünf-
wefelantimon genau wie das Fünffach-Schwefelarsen, d. h. als ein
ldendes Sulfid, und liefert ganz entsprechende Sulfosalze, welche
(für sich nicht darstellbaren) 3 basischen Sulfantimonsäure SbS_4H_3
iten.

Am bekanntesten ist das *Sulfantimonsaure Natrium* SbS_4Na_3 oder s Schlippe'sche Salz, welches aus *Antimonpentasulfid* und *Schwefelnatrium* (der Gleichung $Sb_2S_5 + 3Na_2S = 2SbS_4Na_3$) entsteht und in regulären Tetra krystallisirt. Dieses Salz, welches auf Zusatz einer Säure Antimonpenta abscheidet, und daher zur Darstellung des Goldschwefels gewöhnlich benutzt (s. oben), wird indess meist auf anderem Wege gewonnen. Es entsteht näi leicht, wenn man gewöhnliches *Dreifach-Schwefelantimon* mit *Schwefelnatrium* freiem *Schwefel* kocht und die filtrirte Flüssigkeit zur Krystallisation abdamp

14. Kohlenstoff

(Carboneum)

$C = 12$.

437. Eigenschaften. Der Kohlenstoff erscheint in dreierlei Modificati (§ 116) von erheblich verschiedenen Eigenschaften. Man kennt ihn bis nur als feste Substanz, die bei den höchst erreichbaren Temperaturen w geschmolzen noch verflüchtigt werden konnte. Ferner ist er in hohem unlöslich, und besitzt er aus diesen Gründen weder Geruch noch Geschm — Das einzige Mittel, welches den Kohlenstoff (ohne ihn chemisch zu ändern) bemerkenswerth auflöst ist schmelzendes *Eisen* (s. w. u.).

a) Der Diamantkohlenstoff bildet farblos durchsichtige, sehr g zende, stark lichtbrechende und daher ein lebhaftes Farbenspiel zeig Krystalle des regulären Systems, hat das specif. Gewicht 3,5 und von bekannten Dingen die grösste Härte. Diese Form des Kohlenstoffs fi sich, wiewohl nur an wenigen Orten, in der Natur vor und bildet den werthvollsten aller Edelsteine geschätzten Diamant. Alle Versuche Diamant auf künstlichem Wege herzustellen sind bisher vergeblich gew da wir die Bedingungen nicht herbeizuführen wissen, unter denen farb Kohlenstoffkrystalle gebildet werden. (Aus einer Lösung von Kohlensto geschmolzenem Eisen lassen sich zwar Krystalle erhalten, aber von anderer Form und ganz andern Eigenschaften, s. unten.) Einer sehr h Temperatur ausgesetzt, wird der Diamant schwarz, indem er in gewöhnlic amorphen Kohlenstoff übergeht. Bei Luftzutritt lässt sich der Diamant jede andere Kohle — wiewohl schwierig — verbrennen; leicht und höchst glänzendem Lichte geschieht dies in reinem Sauerstoffgas. Diamant dient hauptsächlich als Schmuckgegenstand; um ihn zu di Zweck zu schleifen, muss man sich zu Pulver gestossener Diamanten sogen. „Diamantbord") bedienen. Seiner unübertroffenen Härte halber ist Diamant das werthvollste Mittel zum Schneiden des Glases.

b) Der Graphitkohlenstoff ist undurchsichtig eisenschwarz, e metallglänzend, sehr weich und abfärbend und krystallisirt in Formen hexagonalen Systems (zumeist in dünnen Blättchen). Specif. Gew. = Er bildet das ziemlich verbreitete Mineral Graphit das jedoch häu derb auftritt und das gewöhnliche Material der Bleistifte abgibt. phitkrystalle können künstlich erhalten werden, wenn man Kohlenstoff (ir welcher Art) mit schmelzendem Eisen zusammenbringt; beim Erk scheidet sich dann der grösste Theil des aufgenommenen Kohlenstoff

krystallinischen Graphitblättchen aus, die man durch Auflösen des Eisens in Salzsäure für sich gewinnen kann. In starker Hitze verhält sich der Graphit ähnlich dem Diamant, verbrennt aber noch schwieriger. Der natürliche Graphit enthält meist etwas Eisen u. a. Beimengungen, die sich durch Behandeln mit Säuren entfernen lassen. Nächst der Verwendung zu Bleistiften dient der Graphit hauptsächlich als Ofenschwärze und zur Anfertigung sehr dauerhafter Schmelztiegel (Passauer Tiegel).

c) Der gewöhnliche oder amorphe Kohlenstoff, meist schlechtweg Kohle genannt, besitzt eine mehr oder minder tief schwarze Farbe und keine Spur von Krystallform. Uebrigens können die Eigenschaften (spec. Gewicht, Härte, Entzündbarkeit u. s. w.) des gewöhnlichen Kohlenstoffs je nach Art der Herkunft sehr wechseln. Reiner amorpher Kohlenstoff kommt in der Natur nicht vor, kann jedoch auf sehr verschiedene Weise aus Kohlenstoffverbindungen künstlich abgeschieden werden (s. w. u.). — Mehr oder weniger reich an fremden Beimengungen findet sich dagegen amorphe Kohle sehr reichlich: als „Steinkohle" „Braunkohle" etc., worüber später das nähere.

438. Chemischer Charakter. Bei gewöhnlicher Temperatur sind alle Formen des Kohlenstoffs sehr wenig veränderlich. Das Element geht nur ausnahmsweise (z. B. mit *Sauerstoff*, *Schwefel*) direct Verbindungen ein, und immer ist hierzu eine erhöhete Temperatur erforderlich. Mit Wasserstoff, Stickstoff, Chlor u. s. w. vermag sich der Kohlenstoff überhaupt nicht unmittelbar zu vereinigen. Schmelzende Metalle (namentlich *Eisen*) nehmen häufig etwas Kohlenstoff auf, doch sind die hieraus hervorgehenden Verbindungen im reinen Zustand noch kaum bekannt. — Die Verwandtschaft des Kohlenstoffs zum *Sauerstoff* ist bei gewöhnlicher Temperatur äusserst gering, woraus es sich erklärt, dass Kohle auch bei langem Verweilen an der Luft, im Wasser oder in der Erde kaum merklich sich verändert. In starker Hitze dagegen übertrifft die Verwandtschaft des Kohlenstoffs zum Sauerstoff die aller übrigen Elemente, derart dass die Kohle jeglichen Sauerstoffverbindungen fast ohne Ausnahme den Sauerstoff zu entziehen vermag. Die Kohle ist daher ein ausgezeichnetes Reductionsmittel — eine Eigenschaft, von welcher wir bereits für die Darstellung des Phosphors, Arsens, Antimons (§§ 365; 400; 426) Gebrauch machten. Die Gewinnung der Metalle aus ihren Erzen beruht in der Mehrzahl der Fälle darauf, dass man natürlich vorkommenden Metalloxyden durch Erhitzen mit Kohle den Sauerstoff entzieht und dadurch das Metall in Freiheit setzt.

439. Nach den vielfach nur schwachen Verwandtschaftsäusserungen des Kohlenstoffs könnte man vermuthen, dass dies Element überhaupt nicht sehr zahlreiche Verbindungen eingehe. In Wirklichkeit verhält es sich umgekehrt. Die Mannigfaltigkeit seiner (zumeist auf indirectem Wege zu Stande kommenden) Verbindungen ist grösser als bei irgend einem andern Element, ja die Zahl der bekannten Kohlenstoffverbindungen — die sich durch neue Entdeckungen noch täglich vermehrt — übertrifft bereits die Summe der Verbindungen aller übrigen Elemente. Dies ist der Grund, weshalb man das Gebiet der Kohlenstoffverbindungen von dem Gebiet der übrigen Chemie getrennt abzuhandeln und mit einem besonderen Namen als „Chemie der

Kohlenstoffverbindungen" zu bezeichnen pflegt. Da die sehr zahlrei organischen Substanzen (d. i. die im Körper der Thiere und Pflanz meist sich bildenden Stoffe, § 128) durchweg zu den Kohlenstoffverbind gehören, so lässt man „organische Verbindungen" und „Kohlenstoffve dungen" in der Regel als gleichbedeutend gelten, und es ist der Aus „organische Chemie" die gewöhnliche Bezeichnung für die Lehre von Kohlenstoffverbindungen. Demgegenüber bedeutet „anorganische Che die Lehre von den Verbindungen der übrigen Elemente.

Da es indess aus praktischen Rücksichten nicht wohl anders geschehen k so reihen wir den Kohlenstoff selbst und seine einfacheren Verbindunge anorganischen Chemie ein und beschränken den Begriff der „organischen stanzen" einstweilen auf die complicirteren Verbindungen — wozu eben wesentlichsten Bestandtheile des Pflanzen- und Thierkörpers thatsächlich geh

440. Verbreitung des Kohlenstoffs. a) Im Mineralreich: Das r Element findet sich, wie erwähnt, als Diamant und Graphit; ausserdem amorpher Kohlenstoff reichlich, aber in unreinem Zustande vertreten d die verschiedenen Stein- und Braunkohlenarten. (Diese natürlic Kohlenarten sind freilich nicht ursprünglich mineralischer Herkunft, son unzweifelhaft dem Pflanzenreiche entstammend, s. w. u.).

Die wichtigste Kohlenstoffverbindung der anorganischen Natur ist *Kohlendioxyd* oder *Kohlensäureanhydrid* CO_2, gemeinhin „*Kohlensäure*" gena Diese gasförmige Verbindung ist namentlich ein nie fehlender Bestandt der atmosphärischen Luft, von der sie etwa $^1/_{2000}$ des Volums ausmacht. Verbindungen des Kohlendioxyds mit basischen Oxyden oder m. a. W kohlensaure Salze finden sich in massenhafter Verbreitung und bilden a Kalkstein, Kreide, Dolomit u. s. w. ganze Gebirgszüge.

b) Für die organische Natur bildet der Kohlenstoff das eigentli charakteristische Element: sahen wir doch, dass Pflanzen- und Thierkörper ihrer trocknen Masse ganz überwiegend aus Kohlenstoffverbindungen bestehe

a) Bringt man *Kohlensäureanhydrid* (= *Kohlendioxyd* CO_2) mit *Kalium* elinder Hitze zusammen, so verbrennt dieses leicht oxydirbare Metall auf en des in jener gasförmigen Verbindung enthaltenen Sauerstoffs, und es idet sich schwarzer *Kohlenstoff* ab. (Gleichzeitig entsteht *kohlensaures um*, s. w. u.)

b) Viele *Kohlenwasserstoffe* werden durch *Chlor* in der Weise zersetzt, unter Bildung von *Chlorwasserstoff* freier *Kohlenstoff* in feiner Zer-ung sich abscheidet (vergl. § 226).

c) Werden *Kohlenwasserstoffe* (oder sonstige kohlenstoffreiche Verbin-en) bei unzureichendem Luftzutritt verbrannt, so oxydirt sich vor-nd der leichter brennbare Wasserstoff, und ein grosser Theil des Kohlen- wird als solcher in Freiheit gesetzt. Man nennt den unter derartigen gungen — aus einer trüb brennenden Flamme z. B. — in feinster Pulver-sich abscheidenden Kohlenstoff: Russ.

Unsere Brenn- und Leuchtmaterialien sind meistens so reich an Kohlen- dass ein Theil desselben der Verbrennung entgeht. Holz, Torf, Stein-n und zumal auch Oel und Petroleum brennen mit mehr oder minder russender Flamme, wofern man nicht durch besondere Vorrichtungen pencylinder etc.) den Luftzug verstärkt und dadurch eine vollkommnere rennung ermöglicht.

Für manche Zwecke wird dagegen die Bildung von Russ absichtlich be-ügt, da der Kohlenstoff in dieser Gestalt mehrfache Anwendung findet. ch verlangsamte Verbrennung harzreicher Holzarten (Kienholz) gewinnt den Kienruss, dessen Verwendung als Schwärzmittel bekannt ist. lenstoffreiche Oele u. s. w., in eigens construirten Lampen unvollkommen brannt, liefern den Lampenruss, der in seinen feineren Sorten zur Be-ung der Tusche, übrigens als Druckerschwärze und zu ähnlichen Zwecken utzt wird. — Alle mit Hülfe von Russ bereiteten Farben sind ausser-entlich dauerhaft, da ihr wesentlicher Bestandtheil, der Kohlenstoff jeder rkung von Licht, Luft, Wasser, sowie auch den meisten chemischen Mitteln bst z. B. dem Chlor) vollkommen widersteht.

Als absolut reiner Kohlenstoff darf übrigens der Russ nicht betrachtet werden, er kleine Mengen öliger oder harziger Stoffe zurückhält. Durch Glühen bei tabschluss kann man diese (den eigenthümlichen Geruch des Russes bedingen-) Substanzen zerstören und dadurch ganz reinen Kohlenstoff gewinnen.

d) Von hervorragenster Wichtigkeit für die Erzeugung der Kohle ist in- die Verkohlung organischer Stoffe.

442. Verkohlungsprocess. Mit diesem Namen bezeichnet man die mischen Vorgänge, welche eintreten, wenn organische Substanzen bei Ab-luss der atmosphärischen Luft erhitzt werden. — Die überwiegende Mehr-l der organischen Substanzen bestehen aus *Kohlenstoff*, *Wasserstoff* und *erstoff*; sie werden durch Hitze zersetzt und sind mehr oder weniger leicht nnbar, da sie 2 brennbare Elemente (Kohlenstoff und Wasserstoff) ein-liessen, welche befähigt sind, weit mehr Sauerstoff aufzunehmen, als in Verbindung von Haus aus enthalten. Bei vollständiger Oxydation, che nur stattfinden kann, wenn Sauerstoff aus der atmosphärischen Luft ehindert hinzutritt, wird sämmtlicher Wasserstoff zu *Wasser*, sämmtlicher

Kohlenstoff zu *Kohlendioxyd* verbrannt; beide Produkte sind gasförmig, u dies ist der Grund, wesshalb die verbrennende Substanz scheinbar verschwind

Die meisten von Thieren und Pflanzen herrührenden Stoffe, so Holz, Str Papier, Knochen u. s. w. pflegen nun freilich nicht ganz spurlos zu verschwind sondern mehr oder minder erhebliche Reste zu hinterlassen, welche nicht wei verbrennlich sind und Asche genannt werden. Die Asche ist nichts anderes ein Gemenge von Salzen und sonstigen mineralischen Verbindungen, welche d organischen Substanz von Anfang beigemischt waren und daher stammen, da die lebende Pflanze — und indirect auch das Thier — derartige Stoffe dem Er boden entnahm.

Sehen wir von den Aschenbestandtheilen einstweilen ab und denken u den Fall, dass eine Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff enthalten organische Substanz bei Abschluss der Luft erhitzt werde. Die complici zusammengesetzte organische Verbindung kann in der Hitze nicht bestehe sie zersetzt sich in ihre Bestandtheile, die jedoch sofort ein Bestreben äusser zu neuen, einfacheren, in der Hitze beständigeren Verbindungen zusamme zutreten. — Zunächst wird sich die grosse Verwandtschaft des *Sauerstof* geltend machen, und es wird der in der Verbindung enthaltene Sauerst verbraucht, einerseits *Wasser*, andrerseits *Kohlendioxyd* CO_2 (daneben au wohl *Kohlenoxyd* CO) zu erzeugen. Da indess dieser Sauerstoff zu vollständig Oxydation nicht ausreicht, so wird noch ein Theil des *Kohlenstoffs* u *Wasserstoffs* übrig bleiben. Letztere Elemente sind ebenfalls im Stande, statu nascendi zusammenzutreten und ihrerseits *Kohlenwasserstoffe* zu bild welche sehr verschiedene Zusammensetzung und Eigenschaften besitzen könn übrigens aber, gleich den andern neuentstandenen Verbindungen, sich in d Hitze verflüchtigen. Bei weitaus den meisten organischen Substanzen wi nun der Kohlenstoff in dem Masse vor, dass trotz Bildung von Kohlenoxyd und Kohlenwasserstoffen noch ein beträchtlicher Theil dieses Elements e übrigt und in Form schwarzer *Kohle* als Rückstand verbleibt. — Als E gebnisse des Verkohlungsprocesses treten demnach ganz allgemein auf:

Flüchtige Produkte : *Kohlendioxyd*, *Kohlenwasserstoffe* u. *Wasser*,
Nichtflüchtiges Produkt : *Kohle.*

Anmerkung: Ausser diesen allgemeinen und wesentlichsten Produkt pflegen bei der Verkohlung noch mannigfaltige Verbindungen complicirter Natur (sogen. brenzliche oder Theerprodukte) gebildet zu werden; s erzeugen sich indess in geringerer Menge und können hier vorläufig auss Betracht bleiben. — Wird der Verkohlungsprocess in Retorten oder son geeigneten Gefässen in der Weise vorgenommen, dass sich auch die flüchtig Produkte auffangen und verwerthen lassen, so spricht man von „trocken Destillation" der organischen Substanzen.

443. Verschiedene Arten von Kohle; Eigenschaften und Be nutzung derselben. Je nach der Natur der organischen Substanz liefer der Verkohlungsprocess Kohle von sehr verschiedenen Eigenschaften.

Vollkommen reine Kohle kann offenbar nur dann hinterbleiben, wen die Substanz gänzlich frei war von anorganischen (Asche liefernden) Bestand theilen. Derartige Kohle lässt sich beispielsweise gewinnen durch Erhitz von ganz reinem *Zucker*. — Die für die Verkohlung im Grossen geeignet

rialien sind durchweg ziemlich reich an anorganischen Stoffen, welche nicht flüchtig in der Kohle verbleiben und sich bei deren Verbrennung Asche zu erkennen geben. — Die wichtigsten praktisch verwendeten learten sind:

1) Holzkohle. Sie wird aus verschiedenen Holzsorten gewonnen, welche nach Umständen 14 bis 25 Procent Kohle liefern. Die Verkohlung des ses geschieht seit Alters her in Meilern, neuerdings auch in Retorten Oefen.

Bei der Verkohlung in Meilern, d. i. in passender Weise aufgeschichn und mit Rasen bedeckten Holzstössen, wird der Zutritt atmosphärischer ft nicht völlig ausgeschlossen. Vielmehr lässt man durch geeignete Oeffgen der Rasendecke soviel Luft eintreten, dass der an einer Stelle anündete Meiler allmählig fortschreitend weiter brennt, aber so lang-, dass fast ausschliesslich die zuvörderst sich bildenden (und vorzugs- entzündlichen) Kohlenwasserstoffe verzehrt werden. Ihre Verbrennung ugt Hitze genug, den Verkohlungsprocess durch den ganzen Meiler hinh zu Ende zu führen. Zuletzt werden alle Oeffnungen sorgfältig verft, um die glühenden Kohlen vor der Einwirkung der Luft zu schützen; nach genügender Abkühlung darf man die Rasendecke entfernen, und werden die etwa noch sich entzündenden Kohlen mit Sand oder Wasser löscht. — Bei der Meilerverkohlung muss man natürlich die flüchtigen dukte, brennbaren Gase u. s. w. verloren geben.

Um die flüchtigen Produkte ebenfalls nutzbar zu machen, wird in neuerer t die Verkohlung des Holzes vielfach mit dessen trockner Destillation rbunden, d. h. sie wird in verschlossenen Behältern (grossen Retorten aus hon oder Gusseisen, oder auch in passend construirten Oefen) vorgenommen, en man die zur Verkohlung erforderliche Hitze durch eine besondere erung von aussen zuführt. (S. auch w. u. bei „Leuchtgas".)

Gute Holzkohle gibt einen hellen Klang und verbrennt beim Anzünden ne Rauch und Flamme. Sie lässt die ursprüngliche Structur des Holzes, e Lage der Jahresringe u. s. w. noch deutlich erkennen. Holzkohle ist nehmend porös, daher sehr leicht und ein schlechter Wärmeleiter; wegen r (mit Luft erfüllten) Poren schwimmt sie auf Wasser, sinkt aber in Form en Pulvers darin unter. — Eben diese poröse Beschaffenheit ist Ursache, halb Holzkohle Gase und Wasserdampf mit Begier anzieht (§ 46, Anmerk. 2).

Frisch ausgeglühte Holzkohle ist im Stande, ihr 90faches Volum an Ammoniak- und ihr 35faches an Kohlendioxyd zu absorbiren. Auch den Sauerstoff der ft verdichtet sie in ihren Poren, und grössere Vorräthe frisch bereiteter Kohle nen sich dadurch mitunter bis zur Entzündung erhitzen.

Ueble Gerüche, die ja zumeist auf der Anwesenheit von Gasen (oder h flüchtiger Stoffe) beruhen, lassen sich durch Holzkohle aus der Luft tfernen; ebenso auch aus Flüssigkeiten. Nicht minder besitzt diese hle die Eigenschaft, färbende Substanzen ihren Lösungen zu entziehen. thwein lässt sich durch Schütteln mit Holzkohle entfärben, fuselhaltiger anntwein von seinem Fuselgeruch befreien, verdorbenes Trinkwasser wieder iessbar machen. Anwesenheit von Holzkohle verhindert für längere Zeit Fäulniss von Pflanzen- und Thierstoffen (oder beseitigt zum mindesten

die Produkte der Fäulniss); man benutzt daher innen verkohlte Fässer zu Aufbewahrung des Trinkwassers auf Schiffen und conservirt Pfähle, welch in die Erde gerammt werden sollen, durch oberflächliche Verkohlung.

Die Holzkohle ist keineswegs ganz reiner Kohlenstoff; ausser 1—3 Proce Aschenbestandtheilen enthält sie noch einen kleinen Rest *Wasserstoff* und *Sauerst* meist auch etwas Stickstoff, welche Elemente selbst in der stärksten Hitze nic völlig von der Kohle sich trennen lassen. Wird die Verkohlung des Holzes b möglichst niedriger Temperatur vorgenommen, so erhält man eine an Wasserst und Sauerstoff ziemlich reiche Kohle, welche nicht schwarz, sondern dunkelbra aussieht (Rothkohle) und ihrer leichten Entzündlichkeit halber namentlich f die Bereitung des Schiesspulvers geschätzt wird.

2) Thierische Kohle erhält man, wenn thierische Substanzen: als Blu Haut, Leder, Knochen etc. bei Luftabschluss geglüht werden. Die organisch Substanzen des Thierkörpers sind fast durchweg sehr reich an *Stickstoff*, un die daraus bereitete Kohle hält einen grösseren Antheil hiervon hartnäck zurück, daher sie auch stickstoffhaltige Kohle genannt wird. — Di bekannteste und wichtigste thierische Kohle ist die Knochenkohle (Bei schwarz, Spodium). Zu ihrer Gewinnung werden Knochen in eisernen Re torten oder Töpfen so lange geglüht als sich noch Dämpfe entwickeln. Di Knochenkohle ist tief schwarz, enthält aber nur ungefähr 10 Procent wirk liche Kohle. Das übrige ist anorganische Substanz, welche nach de Glühen bei Luftzutritt als Knochenasche („weissgebrannte Knochen" zurückbleibt. Wesentlicher Bestandtheil derselben ist nach dem früh mitgetheilten *normales phosphorsaures Calcium* (§§ 370^{d}, 373). Bei de Knochenkohle befindet sich somit die eigentliche Kohle gleichsam ein gebettet in einem sehr porösen Gerüst aus anorganischer Substanz. Die hier durch bewirkte überaus feine Zertheilung des Kohlenstoffs ist Ursache, da die Knochenkohle noch weit stärker als Holzkohle absorbirende Wirkunge äussert, namentlich für gelöste Substanzen und ganz besonders für Farb stoffe. Eine verhältnissmässig geringe Menge von Knochenkohle reicht hi eine grosse Menge gefärbter Flüssigkeit farblos zu machen, und es finde

setzung (Verwesung). „Verwesung" ist im wesentlichen gleichbedeutend mit er langsamen Oxydation (§ 109[2]). Findet dieselbe, wie es sehr häufig der l ist, bei spärlichem Luftzutritt statt, so wird zunächst vorwiegend (der hter oxydirbare) Wasserstoff oxydirt, und es verbleiben **kohlenstoff-chere**, daher meist dunkel gefärbte Reste, welche man im allgemeinen dem Namen **Humus** belegt. Unser Culturboden und oft mehr noch rlicher Waldboden etc., woselbst mannigfache Ueberreste absterbender nzen und Thiere dieser Art der Verwesung (man nennt sie auch wohl rmoderung") anheim fallen, verräth durch mehr oder weniger dunkle be seinen Gehalt an Humus. — Auch der Humus ist noch in fortwähren- r Zersetzung begriffen und kann unter dem oxydirenden Einfluss des Sauer-fs völlig wieder verschwinden, wo die Bedingungen zu erneueter Er-ung ausbleiben. — Umgekehrt aber kann unter günstigen Umständen die usbildung so reichlich erfolgen, dass der Boden seinen ursprünglichen akter ganz und gar einbüsst, indem seine mineralischen Bestandtheile r und mehr zurücktreten. Derartiges beobachten wir am deutlichsten in pf- und Moorgegenden, d. i. an Orten, wo stagnirendes Wasser eigen-liche Vegetationen („saure Gräser" und Moose: insbesondere die soge-ten Torfmoose, Sphagnumarten) hervorruft, welche rasch vergehend und wieder erzeugend, sehr reichliche Zersetzungsprodukte liefern. (Die nhafte Ansammlung derselben wird namentlich auch durch den Umstand rdert, dass das den Boden durchtränkende Wasser den Zutritt des atmo-ärischen Sauerstoffs beschränkt und damit einer **zuweit** gehenden Oxydation Humussubstanzen vorbeugt). Der als Brennmaterial allgemein bekannte rf ist nichts anderes als das Produkt dieses Vorgangs — welchen wir einen langsam verlaufenden „natürlichen Verkohlungsprocess" betrachten sen.

Während wir in dem Torf ein kohlenartiges Material besitzen, über dessen tstehungsweise ein Zweifel nicht walten kann, da es gleichsam unter unsern en noch fortwährend sich bildet, bietet die Entstehung der **Stein-** und **unkohlen** der Erklärung grössere Schwierigkeiten. Soviel dürfen wir t Sicherheit annehmen, dass auch diese Produkte nichts weiter sind als te untergegangener Vegetationen von ausserordentlicher Ueppigkeit, welche en der Verkohlung ähnlichen Process durchgemacht haben, zu dessen endung freilich Jahrtausende erforderlich gewesen sein mögen. Verhält-mässig jüngeren Ursprungs sind noch die Braunkohlen, da sie nicht selten Structur von Pflanzentheilen, ja ganze Baumstämme deutlich erkennen en, wogegen die (weit älteren) Steinkohlen ihren vegetabilischen Ursprung igstens dem unbewaffneten Auge nicht mehr verrathen.

445. **Torf** (Humussubstanz), **Braunkohle** und **Steinkohle** sind dem-h anzusehen als die Erzeugnisse eines natürlichen Verkohlungsprocesses, cher am weitesten vorgeschritten ist bei den Steinkohlen, am wenigsten m Torf. Torf und Braunkohlen sind noch verhältnissmässig reich an rstoff und Sauerstoff und nähern sich daher in ihrer Zusammensetzung ihren sonstigen Eigenschaften noch einigermassen der ursprünglichen nsubstanz. Die Steinkohlen dagegen (von denen man übrigens sehr dene **Abarten** unterscheidet) nähern sich — auch in der Farbe z. B. —

schon mehr einer wirklichen Kohle, und das älteste steinkohlenartige Gebilde: der **Anthracit** unterscheidet sich nur noch wenig von reinem Kohlenstoff.

Des besseren Vergleichs halber folgt hier eine Uebersicht der durchschnittlichen Zusammensetzung natürlicher Verkohlungsprodukte, sowie einer ursprünglichen Pflanzensubstanz (Holz):

	Kohlenstoff	*Wasserstoff*	*Sauerstoff (u. Stickstoff)*
Holz	50,0 p. C.	6,0 p. C.	44,0 p. C.
Torf	60,0 „	5,9 „	34,1 „
Braunkohlen . .	70,0 „	5,5 „	24,5 „
Steinkohlen . .	80—90 „	5—6 „	4—15 „
Anthracit	94,0 „	3,5 „	2,5. „

Ausser Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff enthalten diese natürlichen Kohlenarten auch stets noch *Stickstoff,* in wechselnder, aber meist nur geringer Menge. — Beim Verbrennen hinterlassen sie mehr oder minder reichliche **Aschen**bestandtheile; in allen Fällen mehr als die Holzkohle, zuweilen sehr beträchtliche Mengen, was dadurch erklärlich, dass während ihrer Entstehung erdige Theile sich beimischen konnten. — Wegen ihrer hervorragenden Wichtigkeit, und weil in ihren Eigenschaften der wirklichen Kohle am nächsten stehend, verdienen unsre Aufmerksamkeit in erster Linie die

Steinkohlen. Die zahlreichen Abarten derselben, welche die Mineralogen unterscheiden, siehe in einem spätern Theil. Im allgemeinen sind die Steinkohlen schwarzbraun bis schwarz, mehr oder weniger fettglänzend. Sie sind undurchsichtig, amorph, spröde und von geringer Härte, wenig oder gar nicht porös und besitzen keinerlei absorbirende noch entfärbende Eigenschaften. Spec. Gewicht ungefähr 1,5. — Ein sehr häufiger Begleiter ist **Schwefelkies** (FeS_2), welches Mineral oft als messinggelber Anflug den Steinkohlen anhaftet und die Ursache des starken Schwefelgeruchs ist, den sie beim Verbrennen verbreiten. — Nach ihrem Verhalten in der Hitze unterscheidet man in der Technik 3 Hauptklassen von Steinkohlen, nämlich:

a) **Backkohlen**, welche beim Erhitzen theilweise schmelzen und zu einer gleichförmigen Masse „zusammenbacken". Sie sind vorzugsweise reich an Wasserstoff, daher leicht entzündlich und brennen mit lebhafter Flamme.

b) **Sinterkohlen**, welche, ohne eigentlich zu schmelzen, doch in der Hitze eine zusammenhängende Masse bilden („zusammensintern"). Sie sind weniger leicht entzündbar und geben weniger Flamme.

c) **Sandkohlen** geben ein loses, auch in der Hitze nicht zusammenbindendes Pulver, wenig Flamme und werden im allgemeinen am wenigsten geschätzt. — Stark backende werden auch wohl als „fette", die übrigen als „magere" Steinkohlen bezeichnet.

Steinkohlen geben beim Brennen viel Rauch, und ihr Schwefelgehalt wirkt in manchen Fällen nachtheilig. Diese Uebelstände werden grösstentheils beseitigt, wenn man die Steinkohlen bei Luftabschluss glüht und dadurch den unterbrochenen Verkohlungsprocess gleichsam vervollständigt. Die dabei verbleibenden Rückstände führen den Namen **Coaks** (s. oben), enthalten wenig oder gar keinen Schwefel, nur noch sehr wenig Wasserstoff und Sauerstoff, sind schwieriger als Steinkohlen entzündbar, ohne Flamme (aber auch ohne

erbrennlich, geben einmal entzündet bedeutende Hitze, und sind daher iele Zwecke sehr geeignetes Brennmaterial.

ere Kohlen sind zur „Vercoakung" nicht tauglich, sie müssen hinlänglich — Bedeutende Mengen von Coaks werden in neuerer Zeit als Nebenpro- Leuchtgasbereitung gewonnen. — Bei Ueberhitzung des Leuchtgases in rten scheidet sich (durch Zersetzung von Kohlenwasserstoffen) eine beson- Kohle ab: die sogen. Gas- oder Retortenkohle. Uebrigens den Coaks ist sie durch grosse Dichte und Härte bemerkenswerth, sehr brauchbar ische Batterien und für die Kohlenspitzen zur Erzeugung des elektrischen

Verbindungen des Kohlenstoffs.

grosse Mannigfaltigkeit der Kohlenstoffverbindungen macht, wie schon merkt, eine Theilung des chemischen Gebiets erforderlich. Hier sollen ur die einfacheren und für das Verständniss des weiteren nicht zu ent- ı Verbindungen abgehandelt werden.

. **Kohlenstoff und Sauerstoff.** Man kennt: *Kohlenmonoxyd* *xyd*) CO und *Kohlendioxyd* CO_2; beide bei gewöhnlicher Temperatur g.

1. Kohlendioxyd CO_2

ensäureanhydrid, oder nach älterer Bezeichnung „*Kohlensäure*").

Bildungsweise und Darstellung: 1) Entsteht durch directe ung der Elemente, wenn *Kohlenstoff* an der Luft oder im Sauerstoff- rennt (§ 88).

schwerverbrennliche Diamant und Graphit wie die leicht verbrennliche Kohle ergeben genau dasselbe Oxydationsprodukt, wodurch sich die che- lentität dieser äusserlich so verschiedenen Dinge erweist.

rascher Verbrennung sowohl als langsamer Oxydation (Verwesung kohlenstoffhaltiger Verbindungen wird gleichfalls stets dieses Oxyd (gemengt mit anderen Oxydationsprodukten: Wasser etc.; vergl. w. u.)

hlensaure Salze werden in Glühhitze meistens zersetzt, indem sie oxyd („Kohlensäureanhydrid") entwickeln und Metalloxyd hinterlassen. lt das *kohlensaure Calcium* (Kalkstein, Kreide) beim Glühen nach der g

$$\underset{\text{Kohlensaures Calcium}}{CO_3Ca} = \underset{\text{Kohlendioxyd}}{CO_2} + \underset{\text{Calciumoxyd.}}{CaO}$$

ch weit leichter zersetzen sich die kohlensauren Salze in Berührung eren Säuren. Statt der wahren *Kohlensäure* (CO_3H_2) erhält man da- ı Zersetzungsprodukte: *Wasser* und *Kohlendioxyd*. — Beispiele:

$$\underset{\text{Calcium}}{a} + \underset{\text{Salpetersäure}}{2NO_3H} = \underset{\text{salpetersaures Calcium}}{(2NO_3)Ca} + \underset{\text{Wasser}}{H_2O} + \underset{\text{Kohlendioxyd.}}{CO_2}$$

$$a + \underset{\text{Chlorwasserstoff}}{2HCl} = \underset{\text{Chlorcalcium}}{CaCl_2} + H_2O + CO_2$$

auf beruht die gewöhnlichste Art der Darstellung: Man bringt ures Calcium (am besten Stücke von weissem Marmor, oder auch ewöhnlichen Kalkstein etc.) in eine geräumige Gasentwicklungsflasche ig. 9 a. S. 74), übergiesst mit etwas Wasser und fügt allmählig oder Salzsäure hinzu. (Schwefelsäure ist weniger geeignet, weil das

alsdann entstehende schwerlösliche Calciumsulfat eine gleichmässige Zersetzung behindert.) Das unter lebhaftem Aufbrausen entweichende Gas kann auf gewöhnliche Weise über Wasser aufgefangen werden; oder auch, da es schwerer ist als Luft, in der bei Chlor beschriebenen Weise (§ 231). Um das Gas völlig rein zu haben, muss man es mit Wasser waschen und durch Chlorcalcium oder concentrirte Schwefelsäure trocknen (§ 130).

Für die Verwendung im Grossen kann man das Kohlendioxyd nach eben dieser Methode erzeugen, oder (wenn es auf völlige Reinheit nicht ankommt) wohlfeiler durch Glühen von Kalkstein, oder endlich durch Verbrennen von Coaks in passenden Oefen.

448. Eigenschaften: Farbloses Gas von einem schwach prickelnden Geruch und Geschmack. Als Produkt einer vollständigen Oxydation vermag das Kohlendioxyd weder selbst zu brennen, noch die Verbrennung anderer Substanzen*) zu unterhalten: ein glimmender Span, eine Kerzenflamme erlischt darin augenblicklich. Aus eben diesem Grund ist das Gas zum Athmen nicht tauglich; es ist nicht im eigentlichen Sinne (z. B. für den Magen) ein Gift, beeinträchtigt aber den Athmungsprozess schon dann sehr erheblich, wenn es nur zu wenigen Procenten der Luft beigemischt ist und führt, in grösserer Menge eingeathmet, den Tod durch Erstickung herbei.

Kohlenoxydgas ist etwa um die Hälfte schwerer als Luft (Gasdichte gegen Wasserstoff = 22), lässt sich daher aus einem Gefäss in ein anderes, lufthaltiges übergiessen und verfliegt aus offenen Gefässen nur langsam. (Von der An- oder Abwesenheit des Gases überzeugt man sich bei diesen Versuchen leicht mittelst einer brennenden Kerze.)

Sehr anschaulich sind noch folgende Versuche: 1) Bringt man ein geräumiges Becherglas auf einer nicht allzu unempfindlichen Wage ins Gleichgewicht, so kann man dasselbe durch Eingiessen von Kohlendioxydgas aus einem darüber gehaltenen Cylinder zum Sinken bringen. 2) Mit Luft gefüllte Seifenblasen bleiben über einem mit Kohlendioxyd gefüllten weiten Cylinder oder Glastrichter schweben, da sie von dem schwereren Gase getragen werden.

449. Durch Anwendung von Druck und Kälte lässt sich das Kohlendioxyd zur Flüssigkeit verdichten; bei 0° sind dazu 36 Atmosphären erforderlich, bei 30° C. 73 Atmosphären.

Um die Verdichtung auszuführen, kann man sich zweier starken eisernen Gefässe bedienen, welche durch eine enge Röhre verbunden, übrigens aber luftdicht verschlossen sind. Der eine Behälter ist leer und wird äusserlich mit einer Kältemischung (§ 141) umgeben; der andere enthält eine Kohlendioxydgas entwickelnde Mischung (am besten *saures kohlensaures Natrium* und *Weinsäure*). In dem allseits verschlossenen Raum erfährt das rasch sich entbindende Gas bald einen so bedeutenden Druck, dass es sich in dem kälter gehaltenen Gefäss grossentheils zur Flüssigkeit condensirt. — Statt des beschriebenen, nicht ganz gefahrlosen Apparats benutzt man zu diesen und ähnlichen Zwecken jetzt meist eine hinlänglich starke eiserne Flasche, welche mit einem Ventil versehen ist, und in welcher man das aus einem Gasbehälter zugeführte Gas mittelst einer angeschraubten Compressionspumpe allmählig verdichtet (Apparat von Natterer).

Das flüssige Kohlendioxyd besitzt sehr merkwürdige (übrigens denen des flüssigen Stickoxyduls, § 180, ähnliche) Eigenschaften. Es ist farblos, sehr beweglich, nicht mit Wasser mischbar und siedet schon bei — 78° C. An der Luft erzeugt es durch seine rasche Verdunstung so bedeutende Temperaturerniedrigung, dass der Rest gefriert. Dies feste Kohlendioxyd ist eine lockere, schneeähnliche

*) Eine Ausnahme macht *Kalium*, vergl. § 441a sowie w. u.

die sich (wegen sehr schlechter Wärmeleitung) verhältnissmässig nur lang-
erflüchtigt und auf der Haut keine erhebliche Kälteempfindung erzeugt.
enn man die Masse zwischen den Fingern drückt, empfindet man den hohen
rad als ein Gefühl des „Verbrennens", und es bilden sich, ganz wie durch
Brandblasen.

io. Das Kohlendioxyd ist eine der beständigsten Verbindungen und er-
rst in den höchsten Hitzegraden eine theilweise Zersetzung (Dissociation,
Es spaltet sich alsdann langsam in *Kohlenmonoxyd* CO und *Sauer-*
die aber in dem Mass als die Temperatur etwas abnimmt, wieder zu
sprünglichen Verbindung zusammen treten.

ır wenige Elemente sind befähigt, dem Kohlendioxyd Sauerstoff zu ent-
Eine theilweise Reduction (unter Bildung von *Kohlenmonoxyd*) be-
ler *Kohlenstoff* selbst, bei Glühhitze nach der Gleichung:

$$CO_2 + C = 2CO.$$

ändig reducirt wird (wie schon § 441ª erwähnt) die Verbindung,
nan sie mit metallischem *Kalium* in schwacher Hitze zusammenbringt.
ersuch: Leitet man trocknes Kohlendioxydgas durch eine etwas weite
re, welche ein Stückchen Kalium enthält und mittelst der Lampe erhitzt
o entzündet sich das Metall und verbrennt ähnlich wie an der Luft mit
r Feuererscheinung. Man findet nachher in der Röhre schwarzen Kohlen-
geschieden und ausserdem einen weissen Beschlag von *kohlensaurem Kalium*
$_2$) — letzteres hervorgegangen aus der Vereinigung von unzersetztem
oxyd mit dem entstandenen *Kaliumoxyd* (K_2O). Zur Erläuterung dienen
ichungen:

$$CO_2 + 4K = C + 2K_2O$$
$$2CO_2 + 2K_2O = 2CO_3K_2.$$

1. Wasser nimmt Kohlendioxydgas ziemlich leicht auf, bei gewöhn-
Temperatur etwa sein gleiches Volum.

e Absorption erfolgt nicht so rasch, dass man das Gas nicht über Wasser
en könnte; wenn man aber eine zur Hälfte mit Wasser, zur Hälfte mit
dioxyd gefüllte Flasche einige Zeit schüttelt, so tritt nach dem Lüften des
usses die äussere Luft mit Geräusch ein und beweist dadurch, dass Ab-
ı stattfand.

ıter verstärktem Druck bleibt die absorbirbare Gasmenge dem Volum
iemlich dieselbe; da aber das zusammengedrückte Gas dichter, so ist
Druck gesättigtes Wasser weit reicher an Kohlendioxyd. Mit dem
en des Drucks entweicht der Ueberschuss unter Aufbrausen, und bei
m Stehen an der Luft (rascher beim Erwärmen) wird das Gas voll-
wieder entfernt. Daher erklärt es sich, dass natürliches und künst-
Selterswasser, Sodawasser, ferner Bier, junger Wein und Champagner
rhaupt „kohlensäurereiche" Flüssigkeiten in dem Moment des Entkor-
tark aufschäumen, „moussiren", nach längerem Stehen aber matt und
werden, und zwar um so schneller, je höher die Temperatur. Das
dioxyd ist es vorzüglich, welches nicht allein den erwähnten Getränken,
ı auch dem gewöhnlichen Brunnenwasser (das freilich viel weniger
enthält) den eigenthümlich erfrischenden Geschmack verleiht.

2. *Kohlensäure* CO_3H_2. Die Auflösung des Kohlendioxyds in Wasser,
lich kohlensaures Wasser genannt, schmeckt säuerlich und färbt
is schwach roth. Wir dürfen daher annehmen, dass in dieser Lösung
irkliche Säure: die wahre *Kohlensäure* ($CO_2 + H_2O = CO_3H_2$) ent-

halten sei. Dieselbe ist indess so wenig beständig, dass sie für sich nicht dargestellt werden kann, indem sie mit grösster Leichtigkeit wieder in *Wasser* und *Kohlendioxyd* (*„Kohlensäureanhydrid“*) zerfällt. — Wesentlich beständiger sind die

453. Kohlensauren Salze (Carbonate), deren man 2 Reihen kennt, da die Kohlensäure zweibasisch ist:

CO_3H_2	CO_3HNa	CO_3Na_2	$CO_3\overset{II}{Ca}$
Kohlensäure	*saures kohlensaures Natrium*	*normal. kohlens. Natrium*	*normal. kohlens. Calcium*

Salze der Kohlensäure entstehen, wenn man *Kohlendioxyd* mit Basen zusammenbringt. Die normalen Carbonate sind mit wenigen Ausnahmen unlöslich, die sauren dagegen sämmtlich löslich in Wasser.

Versuche: a) Leitet man Kohlendioxyd durch klares Kalkwasser (d. i. die wässrige Lösung von *Calciumhydroxyd*), so entsteht sogleich ein weisser Niederschlag von *normalem kohlensauren Calcium*:

$$CO_2 + CaH_2O_2 = CO_3Ca + H_2O$$

Bei fortgesetztem Einleiten des Gases verschwindet dieser Niederschlag wieder, indem sich nunmehr leicht lösliches *saures Calciumcarbonat* bildet. — An seinem Verhalten zu Kalkwasser kann das Kohlendioxyd leicht erkannt und von anderen Gasen unterschieden werden.

b) Taucht man einen mit Kohlendioxyd gefüllten Cylinder mit der Mündung in Kali- oder Natronlauge (*Kaliumhydroxyd, Natriumhydroxyd* in Wasser gelöst), so steigt die Flüssigkeit rasch empor und füllt zuletzt den Raum vollständig aus. Die genannten Basen absorbiren Kohlendioxyd in reichlicher Menge, ohne dass dabei ein Niederschlag entsteht, indem hier auch die normalen Salze ausnahmsweise leicht löslich sind. — Kali- und Natronlauge werden sehr häufig benutzt, um das Kohlendioxyd aus Gasgemischen zu entfernen.

454. Da die Kohlensäure nur eine sehr schwache Säure ist, so treten

rstellung zahlreicher Präparate dient dieses Gas insbesondere zur Er-
g des „Sodawassers“ und künstlicher Mineralwässer; sodann in den
abriken bei der sogen. Saturation, d. h. um den (zum Zweck der
ng zugesetzten) Kalk aus dem Saft wieder zu entfernen.

eitung der Kohlensäure und ihre Bedeutung für die natürlichen Vorgänge.

6. Vorkommen. Kohlensäure ist in der Natur sehr reichlich ver-
theils in Form kohlensaurer Salze, theils auch in freiem Zustand, oder
gesagt: in Form ihres Anhydrids.

weit Missverständnisse nicht vorkommen können, werden wir, dem allge-
n Sprachgebrauche uns anschliessend, die kurze Bezeichnung „Kohlen-
auch da beibehalten, wo es eigentlich „Kohlensäureanhydrid“ oder „Kohlen-
heissen müsste. (Da die wirkliche Kohlensäure (CO_3H_2) kaum eine
pielt, so sind Verwechslungen nicht leicht zu befürchten; vergl. übrigens
380).

ohlensaure Salze machen, wie bereits erwähnt, ganze Gebirgsmassen
Am häufigsten findet sich das neutrale *kohlensaure Calcium* oder der
ensaure Kalk“, dessen zahlreiche Varietäten man mineralogisch als
path, Marmor, Kreide, Kalkstein etc. unterscheidet. Kleinere
n kohlensaurer Salze finden sich durch alle Bodenarten verbreitet, in
rdischen Wässern gelöst. — Sie werden daraus von den Pflanzen
hieren aufgenommen und bilden oft einen nicht unbeträchtlichen Theil
les Thierleibes. *Kohlensaures Calcium* ist Hauptbestandtheil der Muschel-
e und Eierschalen, findet sich in geringerer Menge in den Knochen etc.
Pflanze trifft man kohlensaure Salze als solche höchst selten, da sie
fast durchweg sauren Beschaffenheit der Pflanzensäfte nicht bestehen
. Die in Pflanzenaschen oft reichlich vertretenen Carbonate sind erst
ge der Verbrennung gebildet worden.)

57. Freie Kohlensäure (CO_2) entströmt gasförmig in grossen Massen
ratern thätiger Vulkane und hin und wieder aus Rissen und Spalten des
lens, namentlich in ehemals vulkanischen Gegenden (Eifel, Brohlthal am
hein, „Mofetten“ in Italien.) In Höhlen und Mulden der Erdoberfläche
lieses schwere Gas sich mitunter so reichlich ansammeln, dass Thiere
enschen ersticken, wenn sie in das Bereich der Gaschicht gelangen.
lsgrotte bei Neapel, Dunsthöhle bei Pyrmont). — Etwas Kohlen-
findet sich in jedem Quell- und Brunnenwasser gelöst und ertheilt ihm
frischenden Eigenschaften. Mineralquellen (§ 146ᵇ) sind oft so reich an
Kohlensäure, dass an der Luft ein Theil des Gases unter Aufbrausen
cht; sie werden Säuerlinge genannt und auch auf künstlichem Wege
ahmt, indem man in reines, oder Salze etc. enthaltendes Wasser Kohlen-
unter starkem Druck einpresst. (Natürliches und künstliches Selters-
r etc.)

58. Das vorzüglichste Magazin freier Kohlensäure ist indessen die
sphäre. Auf 1 Raumtheil Sauerstoff plus Stickstoff finden sich in der
wischen 0,0003 bis 0,0004 Raumtheile Kohlensäuregas, oder es beträgt
V. der Kohlensäuregehalt der Luft (im Freien) durchschnittlich $^1/_{3000}$ ihres
s. So geringfügig diese Beimischung auf den ersten Blick erscheinen

könnte, so ergibt doch eine einfache Berechnung, dass die gesammte Atmosphäre nicht weniger als 60 Billionen Centner Kohlensäure und mithin gegen 16 Billionen Centner *Kohlenstoff* einschliesst, — eine Menge, gegen welche der Kohlenstoffgehalt der gesammten organischen Natur beinahe verschwindet.

459. Bedeutung der Kohlensäure für Thiere und Pflanzen. Freie Kohlensäure, und in erster Linie der Kohlensäuregehalt der Luft, ist für die Existenz lebender Wesen von der allergrössten Bedeutung; ja es ist dies das vorzüglichste Material, aus welchem die organischen Naturkörper sich aufbauen.

Zunächst ist die Kohlensäure ein directer Nährstoff der Pflanzen. Alle höheren (durch grüne Farbe ausgezeichneten) Gewächse besitzen die Fähigkeit, Kohlensäure aus der Luft mittelst ihrer Blätter zu absorbiren und dieselbe zur Erzeugung organischer Substanzen zu verwerthen. (Der zur Bildung organischer Verbindungen ausserdem stets erforderliche Wasserstoff, wird durch Wasser geliefert, das ja in der lebenden Pflanze immer reichlich vorhanden ist.)

460. Wenn aus den Elementen von Kohlensäure und Wasser organische Substanzen hervorgehen sollen, so muss nothwendigerweise *Sauerstoff* frei werden, denn alle organischen Substanzen sind ohne Ausnahme sauerstoffärmer als jene Verbindungen. Man nennt diesen Reductionsvorgang in den Blättern, welcher die Pflanze mit *Kohlenstoff* versorgt und *Sauerstoff* an die Atmosphäre zurückgibt, den Assimilationsprocess der Pflanze (§ 110).

Einer der wichtigsten Pflanzenstoffe ist beispielsweise die *Stärke*, zusammengesetzt nach der Formel $C_6H_{10}O_5$. Ihre Entstehung können wir uns veranschaulichen durch die Gleichung

$$6CO_2 + 5H_2O = C_6H_{10}O_5 + 12O.$$

In ähnlicher Weise kann man sich die Entstehung anderweitiger organischer Substanzen vorstellen, wennschon ausdrücklich bemerkt werden muss, dass wir ausserhalb der Pflanzen nicht im Stande sind, aus Kohlensäure und Wasser Stärke oder irgend eine ähnliche organische Substanz zu erzeugen; es gehört dazu die Mitwirkung eines lebensthätigen Pflanzenorgans, welches ausschliesslich in den Blättern und sonstigen grünen Theilen der Pflanze sich vorfindet und Chlorophyllapparat genannt wird. (*Chlorophyll*, d. h. „Blattgrün" ist der Name des grünen Farbstoffs der Blätter etc.)

461. Die Zerlegung der Kohlensäure in den Blättern der Pflanzen findet auschliesslich im Licht statt, nicht aber im Dunkeln; sie geht um so rascher von statten, je heller der Grad der Beleuchtung.

Wir haben hier ein weiteres Beispiel für die Betheiligung des Lichts an chemischen Vorgängen. Es verdient Erwähnung, dass der gegenwärtige keineswegs an diejenigen (blauen, violetten etc.) Strahlenarten geknüpft ist, welche für gewöhnlich chemische Wirkungen hervorbringen und daher lange Zeit für die allein „chemisch-wirksamen" galten (§ 236). Ganz vorwiegend sind es vielmehr die — früher für unwirksam gehaltenen — gelben und rothen Lichtstrahlen, welche die Kohlensäurezersetzung in den Blättern hervorrufen, wogegen sich blaues und violettes Licht in dieser Hinsicht kaum anders als völlige Finsterniss verhält.

Versuch: Dass die Blätter im Licht Kohlensäure aufnehmen und Sauerstoff ausscheiden, lässt sich auf folgende Weise leicht darthun. Bringt man frische Blätter einer beliebigen Pflanze unter einen Cylinder oder einen an der Spitze verschlossenen Glastrichter (Fig. 30), welcher mit schwach kohlen-

urehältigem Wasser ganz angefüllt und durch solches abgesperrt ist, so
obachtet man sehr bald das Auftreten von Gasbläschen, welche rascher im
nnenschein, langsamer im gewöhnlichen Tageslicht
h entwickeln und allmählig den oberen Theil des Ge-
ses mit Gas erfüllen. Prüfung mit einem glimmen-
 Span ergibt dasselbe als *Sauerstoff*. — Wiederholt
n den Versuch im Dunkeln oder bei Kerzenlicht,
entwickelt sich keine Spur Sauerstoffgas. (Ebenso-
ig, wenn man eine dem Sonnenlicht ausgesetzte
nze mit blauem oder violettem Glase umgibt, s. o.)

Fig. 30.

Genau wie in kohlensäurehaltigem Wasser ver-
ten sich die Blätter in der kohlensäurehaltigen
ft, nur dass man dabei natürlich den Gasaustausch äusserlich nicht wahr-
men kann.

Dass es in der That ganz vorwiegend der Kohlensäuregehalt der Atmo-
äre ist, woraus die Pflanzen ihren Haupt-Körperbestandtheil: den Kohlenstoff
nehmen, hat man dadurch bewiesen, dass Pflanzen, welche man mit von Kohlen-
re befreiter Luft umgab, nur noch sehr kümmerlich wuchsen und ihr Gewicht
ht weiter vermehrten.

462. Was nun die Kohlensäure für den Aufbau der (grünen) Gewächse
ect leistet, gilt indirect für alle übrigen Geschöpfe. — Die Thiere
d freilich nicht im Stande, aus Kohlensäure (und Wasser) organische Sub-
nzen zu erzeugen. (Wir sahen im Gegentheil, dass eingeathmete Kohlen-
re nachtheilig wirkt.) Da sie indess darauf angewiesen sind, die zum
fbau ihres Körpers erforderliche Nahrung — und somit auch den Kohlen-
ff dem Pflanzenreiche (oder doch pflanzenfressenden Thieren) zu ent-
men, so können wir mit Recht sagen, dass auch der Kohlenstoff des Thier-
pers zuletzt von Kohlensäure herstammt.

Dasselbe gilt endlich von allen denjenigen Pflanzen, welche, da sie der
nen Blätter ermangeln, die Kohlensäure nicht selbst zu zerlegen vermögen und
lich benöthigt sind, ihren Kohlenstoffbedarf aus grünen Gewächsen oder aus
ten derselben zu beziehen (Schmarotzerpflanzen aus lebenden Gewächsen,
e u. s. w. aus absterbenden Pflanzentheilen.)

463. Quellen der Kohlensäureerzeugung. Wenn hiernach ein
rmer Verbrauch an atmosphärischer Kohlensäure fortwährend stattfindet,
könnte man allmählige Abnahme und schliessliche Erschöpfung des Vor-
hs vermuthen. Dem ist indess nicht so, denn durch eine ganze Reihe von
rgängen wird der Atmosphäre Kohlensäure zurückerstattet. Vorgänge
 Art sind vornehmlich:

a) Die Verwesung. Absterbende Pflanzen und Thiere fallen der Ver-
ung anheim; der Kohlenstoff der organischen Substanzen oxydirt sich dabei
liesslich zu *Kohlensäure*, welche früher oder später in die Atmosphäre
ückgeht.

Unter besonderen Verhältnissen können (durch Bildung von Torf, Stein-
len u. s. w.) beträchtliche Mengen des von den Pflanzen aufgespeicherten
lenstoffs noch für längere Zeit zurückgehalten und an rascher Rückkehr in
 Atmosphäre verhindert werden.

b) Die Verbrenung. Unsere kohlenstoffhaltigen Brennmaterialien etc.,
nfalls dem Pflanzenreiche entstammend, liefern bei ihrer raschen Ver-

brennung reichliche Mengen von *Kohlensäure*, welche sich wiederum Atmosphäre verbreitet.

c) Athmung. Auch die lebenden Thiere und Pflanzen trag bei, dass *Kohlensäure* gebildet und an die Atmosphäre zurückgegeb — Aus § 109[3] wissen wir bereits, dass der Athmungs- oder Respi process auf nichts anderm beruht als langsamen aber unausgese tigen Oxydationsvorgängen. Der Kohlenstoff der zerfallenden Körper theile (und zum Theil auch unmittelbar der der eingenommenen N oxydirt sich dabei zu Kohlendioxyd, welches mit der ausgeathmeten l dem Körper entfernt wird.

Versuch: Dass die ausgeathmete Luft reichlich — und we als die gewöhnliche Luft — *Kohlensäure* enthält, lässt sich mit Kalk (§ 453[a]) leicht darthun. Man braucht nur kurze Zeit Luft durch um einen deutlichen Niederschlag zu erhalten. (An gewöhnlich trübt sich das Kalkwasser viel langsamer, doch lässt sich ihr Kohl gehalt bald nachweisen, wenn man in einer grossen, lufthaltigen Flasch Kalkwasser schüttelt.) —

Die fortwährende Ausathmung von Kohlensäure ist Ursache, we Räumen, wo Menschen oder Thiere in grösserer Anzahl beisammen Luft sehr bald sich verschlechtert. Einmal muss nämlich durch die A in geschlossenem Raum der Sauerstoffgehalt der Luft sich verminder aber wirkt eine grössere Beimengung von Kohlensäure an und für sic theilig. Diese Uebelstände — welche begreiflicherweise auch eintrete die Produkte rascher Vorbrennung (zahlreicher Lichtflammen z. allzusehr ansammeln — machen eine fleissige Lüftung, oder (zumal in Theatern, Hospitälern, Stallungen etc.) die Anlage besonderer Vent vorrichtungen erforderlich.

Aehnlich wie im Thierkörper finden auch in der lebenden Pflanze gesetzt Oxydationsprocesse statt, in Folge deren Kohlensäure gebild

nsäure ist es, welche das Aufschäumen der gährenden Flüssigkeit (Most, Branntweinmaische etc.) bewirkt. Sie kann sich in schlecht gelüfteten ungskellern so reichlich ansammeln, dass unvorsichtiges Betreten der- n Erstickung herbeiführt.

164. Kreislauf des Kohlenstoffs. Aus dem Inhalt der vorigen graphen erhellt, dass der Kohlenstoff in der Natur einen sehr merk- gen und grossartigen Kreislauf vollbringt. Unter Mitwirkung des Lichts von den lebenden Pflanzen *Kohlensäure* mittelst der Blätter zerlegt; *auerstoff* wird an die Atmosphäre zurückgegeben, der *Kohlenstoff* dient Erzeugung der mannigfachen organischen Verbindungen des Pflanzen- schliesslich auch der des Thierreichs. — Einen Theil des Kohlenstoffs die Geschöpfe noch bei Lebzeiten an die Atmosphäre zurück, indem hiere fortwährend, die Pflanzen bei Nacht *Kohlensäure* ausathmen. Eine tändigere Rückerstattung erfolgt nach dem Absterben der Organismen, zwar hauptsächlich durch die Vorgänge der Verbrennung und der esung. — In dieser Wechselwirkung findet es seine Erklärung, dass Kohlensäuregehalt der Atmosphäre im grossen und ganzen nur sehr g sich ändert.

2. Kohlenmonoxyd CO
(*Kohlenoxyd*).

165. Bildungsweise: a) Durch Oxydation des *Kohlenstoffs* bei spär- m *Sauerstoff*zutritt. Wenn bei Verbrennung von Kohlenstoff oder nstoffhaltigen Materialien die Luft nur langsam hinzutreten kann, so neben Kohlendioxyd zugleich Kohlenmonoxyd und dieses letztere oft egend gebildet.

Ein entsprechender Fall liegt vor, wenn gewisse Metalloxyde, welche wie *yd*, *Eisenoxyd* u. s. w. nur wenig zur Sauerstoffabgabe geneigt sind, mit chüssiger *Kohle* erhitzt werden. Unter Reduction des Metalloxyds zu Metall 8) erfolgt Bildung von Kohlenoxyd nach der Gleichung $ZnO + C = Zn + CO$. Auch das *Wasser* wird durch glühende *Kohle* zersetzt. Wasserdampf, über glühende Kohlen geleitet, liefert ein brennbares Gemenge von Kohlenoxyd Wasserstoffgas: $H_2O + C = CO + H_2$. Daraus erklärt sich die scheinbar ndliche Thatsache, dass ein heftiges Feuer durch wenig Wasser nicht aus- cht, sondern im Gegentheil noch verstärkt wird.

b) Durch Einwirkung glühender *Kohle* auf *Kohlendioxyd* (§ 450). — t man Kohlendioxyd durch eine mit Kohlenstücken gefüllte, zum Glühen zte Röhre, so entweicht am andern Ende Kohlenoxydgas, das angezündet blauer Flamme verbrennt. — Hierher auch die bekannte Erscheinung, e wir an Kohlenbecken und Oefen beobachten, wenn grössere Schichten Brennmaterials über einander liegen oder solches frisch aufgeschüttet wird.

Die nahe dem Rost befindlichen Kohlen erhalten hinlänglich rasch Luft zu- rt, um vollständig, d. i. zu *Kohlendioxyd* zu verbrennen, wobei eine Flamme auftritt. In den oberen Schichten, wohin wenig oder gar kein Sauerstoff gelangt, wird das ursprüngliche Dioxyd zu *Kohlenoxyd* reducirt, welches steigt, an der Luft nochmals zu Dioxyd verbrennt und dabei die bekannten n Flämmchen bildet, welche oft fälschlich der Kohle selbst zugeschrieben n.

c) Bei der Einwirkung glühender *Kohle* auf *kohlensaure Salze*.

Letztere, für sich erhitzt, entlassen (nach § 447[2]) *Kohlendioxyd*; kommt dieses gleichzeitig mit *Kohle* in Berührung, so bildet sich wie vorhin *Kohlenoxyd*:

$$CO_3Ca + C = CaO + 2CO.$$

d) Am bequemsten gewinnt man reines Kohlenoxyd aus *Oxalsäure* oder oxalsauren Salzen. Die Oxal- oder Kleesäure ist eine organische Säure, welche im Sauerklee (Oxalis), Sauerampfer und anderen Pflanzen sich findet, jedoch auch künstlich erhalten werden kann. Ihre Zusammensetzung lautet $C_2O_4H_2$. Durch Erwärmen mit concentrirter *Schwefelsäure* (in einem passenden Gasentwicklungsapparat) werden ihr die Elemente des *Wassers* entzogen, und der Rest C_2O_3 (d. i. das für sich nicht beständige „*Oxalsäureanhydrid*") zerfällt sogleich in *Kohlenoxyd* und *Kohlendioxyd*:

$$C_2O_4H_2 = H_2O + CO_2 + CO.$$

Mittelst einer Kalilauge enthaltenden Waschflasche lässt sich das Kohlendioxyd beseitigen (§ 453[d]), und das nicht absorbirbare Monoxyd im reinen Zustand gewinnen.

Oxalsaure Salze — als Verbindungen basischer Oxyde mit Oxalsäureanhydrid auffassbar — zeigen gegen Schwefelsäure das gleiche Verhalten. Sie zerlegen sich ferner bei schwachem Glühen in kohlensaures Salz und Kohlenoxydgas:

$$C_2O_4Ca = CO_3Ca + CO.$$

Aehnlich verhalten sich die Salze einiger anderen organischen Säuren (der *Weinsäure*, *Citronensäure* etc.), und da dergleichen im Pflanzenreich sehr allgemein verbreitet sind, so erklärt es sich, dass wir in der Asche der Pflanzen der Regel nach *kohlensaure Salze* vorfinden (§ 456).

466. Eigenschaften: Das Kohlenoxyd ist ein farb- und geruchloses Gas, von der Dichte 14, daher um ein geringes leichter als Luft; weit schwieriger als Kohlendioxyd verdichtbar. Nicht fähig, die Verbrennung zu unterhalten, dagegen selbst brennbar mit schwach leuchtender, blauer Flamme, unter Bildung von Kohlendioxyd. Ist in Wasser kaum löslich und besitzt nicht die Eigenschaften eines säurebildenden Oxydes, wir rechnen es zu den indifferenten. Die bemerkenswertheste Eigenschaft des Kohlenoxyd-

nen. Wird dagegen Kohle in Schwefeldampf zum starken Glühen erhitzt, indet Vereinigung statt und es erzeugt sich die obige Verbindung.

Man stellt demgemäss den Schwefelkohlenstoff dar, indem man Schwefelpfe durch eine mit Kohlenstücken gefüllte, zum hellen Glühen erhitzte Röhre t; oder indem man durch den Tubus einer irdenen Retorte, welche die Kohlen ält, Schwefelstücke allmählig einträgt. Der überdestillirende, sehr flüchtige refelkohlenstoff wird in einer gut abgekühlten Vorlage gesammelt.

Eigenschaften. Der Schwefelkohlenstoff ist eine wasserhelle, sehr ne und bewegliche Flüssigkeit, welche das Licht auffallend stark bricht daher beim Hindurchsehen die Farben des Regenbogens zeigt. Er siedet 47° C, verdampft schon bei niederer Temperatur sehr rasch und erzeugt rch bedeutende Abkühlung. Der Geruch ist stark und eigenthümlich, Dunst wirkt betäubend und giftig. Die Verbindung ist sehr leicht entllich und verbrennt mit blauer Flamme zu *Schwefeldioxyd* und *Kohlenyd*:

$$CS_2 + 6O = CO_2 + 2SO_2.$$

Schwefelkohlenstoffdampf, mit Sauerstoff oder Luft gemischt, explodirt beim inden heftig; das Gemenge mit *Stickoxyd* verbrennt ruhig mit blendend hellem t. Dies Licht ist chemisch sehr wirksam, bringt beispielsweise Chlorknallgas Explosion (§ 235ᵃ) und dient mitunter bei photographischen Aufnahmen.

Der Schwefelkohlenstoff ist schwerer als Wasser (spec. Gew. = 1,27), t damit mischbar, weil beinahe völlig unlöslich. Er löst seinerseits *refel*, *Phosphor*, *Jod* u. s. w., sowie auch Kautschuk und besonders t Fette.

468. Seinem chemischen Charakter nach ist der Schwefelkohlenstoff als ein ebildendes Sulfid zu betrachten (§ 353); durch Aufnahme der Elemente des refelwasserstoffs liefert er die

Sulfokohlensäure CS_3H_2, welche freilich auf diesem directen Wege nicht ern werden kann. Aus sulfokohlensauren Salzen lässt sich die Säure als eine ige, leicht zersetzliche Flüssigkeit abscheiden. Derartige Salze entstehen beim mmenbringen des Schwefelkohlenstoffs mit basischen Sulfiden; so z. B. das umsalz, wenn man *Schwefelkohlenstoff* mit einer Lösung von *Schwefelkalium* ischt: $CS_2 + K_2S = CS_3K_2$.

Die sulfokohlensauren Salze können demnach angesehen werden als „kohlene Salze," in welchen sämmtlicher Sauerstoff durch Schwefel vertreten ist. Sie etzen sich wie die Säure sehr leicht, unter Abgabe von Schwefelkohlenstoff.

469. Verwendungen: Schwefelkohlenstoff dient zum Vulkanisiren des tschuks (§ 349), zur Gewinnung des Fettes aus ölhaltigen Samen, Knochen w., so wie noch zu mehrfachen anderen Zwecken. Neuerdings hat man auch zum Vertilgen schädlicher Insekten, und da er die Fäulniss verert, zum Conserviren von Lebensmitteln mit Erfolg angewandt.

Da der Schwefelkohlenstoff selbst allzu schnell sich verflüchtigt, kann er mit Vortheil ersetzt werden durch sulfokohlensaure Salze, indem diese nur ählig aber anhaltend Schwefelkohlenstoffdampf entwickeln. Insbesondere hat derartige Mittel zur Bekämpfung der Reblaus empfohlen.

---

470. Kohlenstoff und Chlor. Der Kohlenstoff gehört zu den wenigen nenten, die sich nicht direct mit Chlor vereinigen; auf später zu erörternde e lassen sich jedoch verschiedene Kohlenstoffchloride darstellen, deren Zuensetzung beispielsweise den folgenden (einfachst ausgedrückten) Verhältn entspricht:

Einfach-Chlorkohlenstoff	CCl	*Dreifach-Chlorkohlenstoff*	CCl_3
Zweifach-Chlorkohlenstoff	CCl_2	*Vierfach-Chlorkohlenstoff*	CCl_4

Alle diese Kohlenchloride sind farblose, theils flüssige, theils krystallisirbare mehr oder minder leicht flüchtige Substanzen. Sie besitzen einen eigenthümlich aromatischen Geruch, sind unlöslich in Wasser und nicht brennbar. Praktische Anwendung hat keine derselben gefunden. — Die Verbindungen mit Brom, Jod, Fluor sind nur erst wenig bekannt.

---

471. Kohlenstoff und Wasserstoff vereinigen sich direct nur unter dem Einfluss starker elektrischer Entladungen und zwar sehr langsam zu einer Verbindung C_2H_2, welche man *Acetylen* genannt hat. Von den übrigen sehr zahlreichen Verbindungen dieser Elemente, welche unter dem gemeinsamen Namen Kohlenwasserstoffe eine eigene Klasse „organischer" Verbindungen ausmachen, sollen hier vorläufig nur 2 der einfachsten näher betrachtet werden. — Beide sind gasförmig und werden ihrer verschiedenen Dichte halber gewöhnlich als *leichtes Kohlenwasserstoffgas* (CH_4) und *schweres Kohlenwasserstoffgas* (C_2H_4) unterschieden.

Leichtes Kohlenwasserstoffgas CH_4

(gleichbedeutend: *Grubengas*, *Sumpfgas*, *Methylwasserstoff* oder *Methan*).

472. Darstellung: Im reinen Zustand entsteht die Verbindung bei der Einwirkung starker Basen auf *essigsaures Natrium* (oder auch andere Salze dieser organischen Säure) in Glühhitze. Ein trockenes Gemenge von essigsaurem Salz und Aetznatron (*Natriumhydroxyd*) oder Aetzkalk (*Calciumoxyd*) wird über der Lampe erhitzt, und das sich entbindende Gas in bekannter Weise aufgefangen. — Der ziemlich verwickelte Vorgang kann erst später näher erläutert werden.

Eigenschaften: Das leichte Kohlenwasserstoffgas ist farblos, geruchlos, von der Gasdichte 8, daher kaum mehr als halb so schwer wie die Luft. Aeusserst schwer condensirbar. Mit Luft gemengt kann es ohne Nachtheil eingeathmet werden. In Wasser kaum merklich löslich und ohne Wirkung auf Pflanzenfarben. Das Gas ist entzündlich, brennt mit wenig leuchtender,

, denen so viele Bergleute zum Opfer fallen. (Man hat, um der-
glücksfälle möglichst zu verhüten, eine besondere Sicherheitslampe
über die w. u. das nähere.) In gleicher Weise bildet sich das
halben, wo Pflanzen- und Thierstoffe bei mangelndem Luftzutritt
zen: also vorzüglich in Sümpfen und Mooren (daher „Sumpfgas"),
hlamm stehender Gewässer u. s. w. Rührt man die Schlammschicht
hes oder langsam fliessenden Wassers mit einem Stocke auf, so
man, dass Blasen emporsteigen. Sie lassen sich an der Oberfläche
rs entzünden, können auch leicht in einer weitmündigen oder mit
ersehenen Flasche gesammelt und in ihren Eigenschaften als Kohlen-
gas erkannt werden. An einigen Orten strömt Sumpfgas so massen-
ler Erde, dass man es ohne weiteres anzünden und zu praktischen
gen benutzen kann. („Heilige Feuer" von Baku am Kaspischen

Schweres Kohlenwasserstoffgas C_2H_4
(*Aethylen*, *ölbildendes Gas*).

Darstellung: Man erhitzt ein Gemisch von *Weingeist* (1 Th.) mit
ter *Schwefelsäure* (4 Th.) in einem geräumigen Kolben*) und fängt
ntwickelnde Gas in bekannter Weise über Wasser auf. — Der Wein-
O gehört zu einer eigenthümlichen Klasse organischer Verbindungen,
n Namen „Alkohole" führen. Die Zersetzung mit concentrirter
ure erklärt sich dadurch, das letztere der Verbindung die Elemente
rs entzieht:

$$C_2H_6O = H_2O + C_2H_4.$$

nschaften: Farbloses Gas von schwach ätherartigem Geruch und
chte 14. Es ist mithin kaum leichter als Luft und fast doppelt so
das vorige. In sehr starker Kälte wird es zur farblosen Flüssigkeit.
ere Kohlenwasserstoffgas wirkt eingeathmet als Gift. Es löst sich
n Wasser auf (zu etwa $^1/_4$ Volum), ist ohne Wirkung auf Pflanzen-
m Gegensatz zu dem vorigen brennt dieses Gas mit sehr hell
r Flamme, welche wegen des höheren Kohlenstoffgehalts etwas
tzt (§ 441 [a]). Im Gemenge mit Sauerstoff oder Luft explodirt es
ünden überaus heftig.

Die Verbindung ist weniger beständig; durch eine nur schwach
Röhre geleitet, geht sie unter Abscheidung von (sehr dichter) *Kohle*
it beständigere *Grubengas* über:

$$C_2H_4 = CH_4 + C.$$

ganz ähnlicher Vorgang findet beim Verbrennen des Gases statt:
zte Gas spaltet sich zunächst in *Grubengas*, welches mit Flamme
d in *Kohlenstoff*, dessen sehr feine Theilchen in dieser Flamme zum
mmen und das starke Leuchten bewirken (vergl. w. u.).

Gemenge auch dieses Kohlenwasserstoffs mit *Chlor* lässt sich ent-
nd verhält sich dabei wie Grubengas (§ 472); dagegen findet im

as leicht eintretende Ueberschäumen lässt sich vermeiden, wenn man
ch soviel trockenen Sand zusetzt, dass eine dünn-breiige Masse entsteht.

Sonnenlicht eine Zersetzung nicht statt, sondern es vereinigt sich schwere Kohlenwasserstoff mit Chlor geradauf zu einer ölartigen Flüssig (von der Zusammensetzung $C_2H_4Cl_2$), — worauf sich der Name „ölbilden Gas bezieht.

476. Vorkommen. Bei den § 473 besprochenen Vorgängen, welche Entstehung des leichten Kohlenwasserstoffs veranlassen, wird auch fast im zugleich schweres Kohlenwasserstoffgas erzeugt, meist freilich in weit gering Menge. Dem Grubengas der Kohlenbergwerke findet es sich stets beigeme desgl. den bei der trocknen Destillation auftretenden Gasen. Die geg wärtige Verbindung ist es hauptsächlich, welche die Lichtstärke des Leuc gases und nicht minder das Leuchten unserer gewöhnlichen Lampen u Kerzen bedingt.

Leuchtgas.

477. Leuchtgas nennt man die gasförmigen Produkte, welche bei trock Destillation organischer Substanzen entstehen und die Eigenschaft besitz angezündet mit mehr oder minder hell leuchtender Flamme zu brennen. Leuc gas kann daher aus sehr verschiedenartigem Material gewonnen werden u sehr verschiedene Beschaffenheit besitzen.

Die trockene Destillation von Substanzen, welche, wie beispielsweise d Holz, der Hauptsache nach nur aus *Kohlenstoff*, *Wasserstoff* und *Sauerst* bestehen, ergibt, wie wir bereits aus § 442 wissen, als wesentlichste P dukte: *Kohle*, *Kohlendioxyd* u. *Kohlenoxyd*, *Wasser* und *Kohlenwasserstoffe*. Von diesen Produkten sind oder bleiben gasförmig: *Kohlendioxyd*, *Kohle oxyd*, leichtes und schweres *Kohlenwasserstoffgas*. (Ein kleinerer Theil d Kohlenwasserstoffe bildet flüssige Destillationsprodukte.) Für die Verwendu als Leuchtgas vorzugsweise von Werth sind nur das *leichte* und *schwere Kohlenwasserstoffgas* (letzteres in erster Linie); das Kohlenoxyd trägt zu de Leuchtkraft nichts bei, ist aber doch wenigstens brennbar; *) wogegen da Kohlendioxyd als ein völlig werthloser, ja die Brennfähigkeit des Gase

ch gefärbte Nebeldämpfe, welche in dem Gefäss b zum Theil sich ver-
. Das durch c entweichende Gas lässt sich bei d entzünden und gibt
hön leuchtende Flamme.

ch Beendigung des Versuchs findet man in a schwarze Holzkohle, in b eine
e Masse, welche Wasser und die sogen. Theerprodukte (§ 442) enthält.

Fig. 31.

st bei genauerer Betrachtung zwei Schichten unterscheiden; die untere, sige und dunkle, welche den eigentlichen **Theer** (Holztheer) ausmacht, neben flüssigen Kohlenwasserstoffen noch eine Reihe sonstiger organischer lungen, welche bei der Zersetzung des Holzes entstanden und durch die nicht weiter verändert wurden. Die darüber befindliche, hellere und dünn-re Schicht besteht vorzüglich aus *Wasser*, welches nur wenig Theerbe-eile gelöst enthält. In Folge eines Gehalts an organischen Säuren (*Essig-*reagirt diese Flüssigkeit stark sauer; sie führt den Namen **Holzessig**.

9. Im Grossen wird Leuchtgas aus Holz nur selten bereitet. Das ist desshalb kein sehr geeignetes Material, weil es verhältnissmässig h ist an *Sauerstoff*, (§ 445), wodurch ein erheblicher Antheil Kohle in Kohlenwasserstoffe in das nicht mehr brennbare *Kohlendioxyd* über-wird. — **Harze**, **Fette**, die sogen. Petroleumrückstände und ähnliche lien, welche mehr Kohlenstoff und weniger Sauerstoff als das Holz en, liefern ein sehr reines Gas, welches vorzugsweise reich ist an em Kohlenwasserstoff und desshalb eine ausgezeichnete Leuchtkraft ; leider aber sind dieselben zu theuer um allgemeine Verwendung zu

0. Bei weiten am häufigsten gewinnt man das Leuchtgas aus **Stein-**n. Diese sind (s. § 445) ziemlich arm an Sauerstoff und geben daher trocknen Destillation nur wenig Kohlendioxyd. Dagegen enthalten sie Bestandtheile, welche auf die Beschaffenheit des Gases Einfluss üben: *Stickstoff* und *Schwefel*. Letztere geben Veranlassung zur Bildung *moniak*, *Schwefelwasserstoff* und *Schwefelkohlenstoff*, — Beimengungen, als nachtheilig aus dem Gas möglichst entfernt werden müssen.

die Gewinnung von Leuchtgas aus Steinkohlen im Kleinen zu zeigen, an den vorhin beschriebenen Versuch mit der Abänderung wiederholen, n die Retorte statt mit Holz mit zerkleinerter Steinkohle füllt. Da indess

die Zersetzung derselben eine etwas hohe Temperatur erfordert, bei wel
Retorte meistens zu Grunde geht, so bedient man sich besser eines eiser
fässes oder einer strengflüssigen Verbrennungsröhre. — Auch bei diesem
sammeln sich in der ersten Vorlage 2 Flüssigkeitsschichten, von denen die
Steinkohlentheer denen des Holztheers ähnliche Eigenschaften besit
obere, wässrige Schicht reagirt aber jetzt nicht sauer, sondern färbt im
theil rothes Lackmuspapier blau, da dieses sogen. Gaswasser viel A
enthält. Ferner lässt sich ein Gehalt an *Schwefelwasserstoff* (mittelst Bl
§ 346) meist darin nachweisen.

Die Bereitung des Steinkohlengases im Grossen wird durch
erläutert. C bedeutet die mit Steinkohlen gefüllten Gasretorten (au
oder Gusseisen), welche durch die Feuerung A zum hellen Glühen

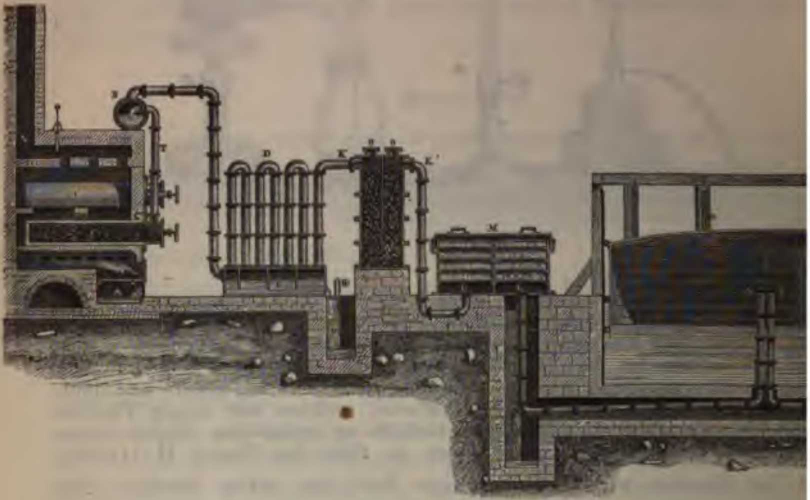


Fig. 32.

werden. Durch aufsteigende Röhren T gelangen die Destillationsprod
ein weites, wagerechtes Rohr B, woselbst die Hauptmenge des Theers
setzt. Die letzten Antheile von Theer, so wie das bei der trockenen Des
gebildete ammoniakhaltige Wasser (Gaswasser) werden durch den R
condensator D verdichtet, der so eingerichtet ist, dass das Gas der b
Abkühlung halber eine Reihe auf- und absteigender Röhren nach e
passiren muss. Der Behälter OO (Koakscondensator) ist mit Koaks
gefüllt, die durch kaltes Wasser berieselt werden; durch dieses de
strom begegnende Wasser werden weitere Antheile von Ammoniak,
auch Schwefelwasserstoff u. s. w. zurückgehalten. Zur Vervollständigu
Reinigung dient endlich noch der Reinigungsapparat M, ein kaste
Behälter, in welchem das Gas mit festen Absorptionsmitteln in Ber
gebracht wird; letztere befinden sich auf Hürden flach ausgebreitet, u
möglichst grosse Oberfläche zu erzielen. Man hat sehr verschiedene Rein
mittel in Vorschlag gebracht, meist benutzt man gelöschten Kal
ein noch wirksameres Gemenge von gelöschtem Kalk, Eisenvitriol un

pänen (Laming'sche Masse). Das den Reinigungsapparat verlassende Gas ammelt sich in dem Gasbehälter („Gasometer") G, einem geräumigen, urch Wasser abgesperrten Behältniss aus Eisenblech, von wo aus es unter ngemessen zu regulirendem Druck nach den Verbrauchsorten hingeleitet wird.

Je nach der Beschaffenheit der verwendeten Kohlen *) und auch nach dem rad des Erhitzens kann die Ausbeute an Gas, sowie das quantitative Verhältniss iner Gemengtheile sehr wechseln, doch lässt sich die durchschnittliche Zusammentzung des Steinkohlenleuchtgases annähernd durch folgende Zahlen (Volumocente) ausdrücken:

Schwerer Kohlenwasserstoff . . .	10 p. C.
Leichtes Kohlenwasserstoffgas . .	40 „
Wasserstoff	35 „
Kohlenoxyd	10 „
Sonstige Beimengungen . . .	5 „
	100 „

Als „sonstige Beimengungen" sind etwas atmosphärische Luft, sowie Reste n Kohlendioxyd etc. verstanden, die dem Reinigungsprocess sich entzogen.

481. Seiner Zusammensetzung entsprechend ist das Leuchtgas um mehr s die Hälfte leichter als Luft; ausser zum Zweck der Beleuchtung und eizung gebraucht man es desshalb zum Füllen von Luftballons. Diese ssen, um gleiche Steigkraft zu besitzen, erheblich grösser genommen rden, als bei Verwendung von reinem Wasserstoff (§ 131); ein Nachtheil r jedoch durch die weit grössere Wohlfeilheit des Leuchtgases meist überogen wird. — Dass (unverbranntes) Leuchtgas für Thiere und Pflanzen ein ift ist, darf als bekannt vorausgesetzt werden.

Das Wesen der Flamme.

Manche Dinge brennen mit Flamme, andre ohne eine solche; gewisse lammen leuchten, andere nicht oder sehr wenig; wodurch erklären sich iese Unterschiede und was hat man unter einer Flamme überhaupt zu vertehen?

482. Begriff der Flamme. Flammen sind nichts anderes als in Folge ebhafter chemischer Vorgänge (des Verbrennungsprocesses) zum Glühen rhitzte Gasmassen, beziehungsweise Gasströme. Eine Flamme kann daher ur auftreten:

a) wenn die zu verbrennende Substanz an sich gasförmig ist, oder in der Hitze gasförmig wird;

b) wenn die Substanz durch Hitze derart zersetzt wird, dass verbrennliche ase oder Dämpfe aus ihr hervorgehen.

---

*) Für die Gasbereitung am meisten geschätzt sind die wasserstoffreicheren nd sauerstoffärmeren Kohlenarten (vorzüglich Backkohlen) und ganz besonders ie sogen. Bogheadkohle, d. i. eine von harzartigen Stoffen (Bitumen) durchrungene und von den gewöhnlichen Steinkohlen wesentlich abweichende Kohlenrt. — In den meisten Fällen erachtet man es für zweckmässig, verschiedene Kohlenarten mit einander gemischt zu verwenden.

Beispiele: *Wasserstoff* brennt mit Flamme, d. h. er erzeugt eine gl Gasmasse, weil er an sich schon gasförmig ist; *Schwefel*, *Phosphor*, *Sc kohlenstoff*, *Spiritus* u. s. w. brennen mit Flamme, weil sie in der Hitz oder weniger leicht sich verflüchtigen, d. i. gasförmig werden. — *Zucker*, *Harze*, *Fett* (wie überhaupt die meisten organischen Substanze als solche nicht flüchtig, werden aber in der Hitze zersetzt: sie erz brennbare Gase und Dämpfe (Kohlenwasserstoffe) und geben somit ebenf Erscheinung der Flamme.

Grössere Massen von Holz, Fett u. s. w. lassen sich bekanntlich nicl weiteres anzünden; sie fangen erst Feuer, sobald sie an einer Stelle so st hitzt wurden, dass brennbare Gase entstehen, die, alsbald sich zur Flam zündend, die Verbrennung weiter fortpflanzen können.

Kohle und *Eisen* hingegen sind — da sie weder selbst sich verflüc noch brennbare Gase entwickeln — ausser Stand, eine Flamme zu bild verbrennen nur mit Erglühen.

483. Leuchtende und nichtleuchtende Flammen. Eine l leuchtet nicht oder nur wenig, wenn sie ausser glühenden Gasen nich stiges enthält; stark leuchtend sind nur diejenigen Flammen, in de gleich feste Substanzen im Zustand des Glühens sich befinden.

Beispiele: Die Flamme des Wasserstoffs ist bei Tage kaum si weil in ihr nichts weiter vorhanden ist als glühendes *Wasserstoffgas* u Produkt der Verbrennung, der gleichfalls gasförmige *Wasserdampf*. — man in der Wasserstoffflamme einen dünnen *Platindraht* zum Glühen, so wenn auch nicht die ganze Flamme, so doch der Draht helles Lic Bläst man in eine nichtleuchtende Wasserstoff- oder Spiritusflamme staub ein, so kommen sehr zahlreiche feste Theilchen ins Glühen, ganze Flamme wird leuchtend.*)

Schwefel brennt mit sehr schwachem Licht, denn die Flamme entl diglich Gase (Schwefeldampf und das entstandene Schwefeldioxydgas); *phor* dagegen erzeugt bei seiner Verbrennung festes, nicht flüchtiges *Ph*

s nur wenig, die des schweren Kohlenwasserstoffgases dagegen sehr chtet. Die Ursache ist jetzt leicht verständlich. Das *Grubengas* CH_4 beständig und zersetzt sich in der Flamme erst im Moment der Oxyeine beiden Bestandtheile werden gleichzeitig verbrannt, und die gas- Oxydationsprodukte: *Kohlendioxyd* und *Wasserdampf* vermögen die nicht merklich leuchtend zu machen. Anders beim *schweren Kohlenffgas;* die Verbindung C_2H_4 zerfällt schon in mässiger Hitze in s und freien *Kohlenstoff* (§ 475). In dem angezündeten Gase tritt setzung schon ein, bevor noch der atmosphärische Sauerstoff hin- Zutritt erlangt: es bildet sich *Grubengas*, welches alsbald mit Flamme und freier *Kohlenstoff*, dessen sehr feine, feste Theilchen in dieser zum Weissglühen kommen und dadurch dieselbe leuchtend machen. u so verhält es sich mit der Flamme des Leuchtgases, dessen vorwirksamer Bestandtheil das schwere Kohlenwasserstoffgas ist. Dast endlich von allen unseren gewöhnlichen Lichtflammen (Kerzen, etc.), da es sich auch bei diesen um nichts anderes handelt als brenhlenwasserstoffgase.

Wir können mithin als allgemein gültige Sätze aussprechen: 1) Mit er Flamme verbrennen alle diejenigen Substanzen, in deren Flamme stanzen (als Oxydations- oder Zersetzungsprodukte) sich ausscheiden. as Leuchten unserer gewöhnlichen Lichtquellen (des Gas-, Kerzen-, chts u. s. w.) beruht auf der Ausscheidung festen, weissglühenden *ffs* in der Flamme.

erkung: Dass feste Substanzen beim Glühen weit mehr Licht ents glühende Gase von der nämlichen Temperatur, lässt sich (wenigstens) daraus erklären, dass erstere im gleichen Raum weit zahlreichere Stoffenthalten. In Einklang hiermit steht die Erfahrung, dass auch diease, welche für gewöhnlich mit sehr geringer Lichtentwicklung ver- Wasserstoff z. B.) eine wesentlich **hellere** Flamme ergeben, wenn sie im irten Zustand verbrannt werden.

Nähere Betrachtung der Kerzenflamme. Brennende Kerzen pen unterscheiden sich nur dadurch von wirklicher Gasbeleuchtung, erzeugte Gas in jenem Falle sofort verbrannt wird, während man es aufsammelt, um es nach beliebigen Orten hinleiten zu können. — erial, woraus wir beispielsweise unsere **Kerzen** verfertigen (Talg, Stearin u. s. w.) besteht aus Substanzen, welche an und für sich ht Feuer fangen, die jedoch in der Hitze nach Art des Prozesses nen Destillation zersetzt werden und reichlich brennbare Gase liefern

uch: Ein Stück Talg, Stearin oder Wachs, welches sich in einem kleillan- oder Platintiegel befindet, wird man durch Berührung mit einer ergeblich zu entzünden suchen, oder es gelingt das doch erst nach länt. Wenn man jedoch den Tiegel durch eine untergesetzte Lampe rasch erhitzt, so beobachtet man, dass weissliche Dämpfe erscheinen, die schon her Entfernung vom Tiegel leicht Feuer fangen und eine mächtige Gasgeben.

ässlich für eine Kerze (wie auch für Lampen) ist bekanntermassen ht. Der poröse Docht wirkt gleichsam als ein Schlauch, welcher den füllt, das schmelzende oder — bei der Lampe — bereits flüssige erial dem Heerd der Verbrennung langsam und gleichmässig zuzu-

leiten. Nähert man dem freien Dochtende einer Talgkerze (Wachs kerze etc.) einen brennenden Gegenstand, so schmilzt das den Dc tränkende Fett, zersetzt sich und liefert Kohlenwasserstoffgase, Feuer fangend, den Docht als „Flamme" umhüllen. Indem nun : Ende der Kerze fortwährend neue Antheile Fett geschmolzen und d mittelung des Dochtes in das Bereich stärkerer Hitze geführt wer sich die Spitze des Dochtes einer stets sich neu füllenden Gasre gleichen, welche durch die umgebende Flamme geheizt, einen ununte Gasstrom erzeugt und der Flamme stets neue Nahrung gibt. — : die Flamme aus, so werden die noch eine zeitlang sich entwickel und theilweise sich condensirenden Dämpfe in Form einer Rauchs bar, die auch in einigem Abstand vom Dochte sich wieder entzür

Fig. 34.

487. An jeder Kerzenflamme lassen sich 3 T lich unterscheiden: ein dunkler „Kern" (a, welcher den Docht zunächst umgibt, eine stark „Hülle" efg, und der nur sehr wenig leuchtenc „Saum" bcd. Den dunklen Kern bilden die aus : Sauerstoff noch nicht zur Verbrennung gelangten der leuchtenden Hülle nimmt der Verbrennungsproc Anfang; die hier herrschende Hitze bewirkt Zerse schweren Kohlenwasserstoffs und das Erglühen der denen Kohlentheilchen. In dem äusseren Saum en vollständige Verbrennung vor sich, da hier Sauers vorhanden ist, um sämmtlichen Kohlenstoff zu Ko zu oxydiren, womit denn die Ursache des Leucl schwindet.

Versuche: 1) Dass in dem innern, dunkeln Flamme wirklich noch unverbranntes Gas enthalten ist leicht zeigen, wenn man ein kurzes, beiderseits offene [redacted]

Es wird dann sämmtlicher Kohlenstoff so rasch und vollständig dass er nicht Zeit findet, im glühend-festen Zustand sich auszu- Dass dabei umgekehrt die Hitzeentwicklung zunehmen muss, versteht selbst.

ıuch. Durch eine zu einer feinen Spitze ausgezogene Glasröhre n einen kräftigen Luftstrom in die Flamme einer Kerze oder Oel- ig. 35): die zur Seite getriebene Flamme erscheint beinahe lichtlos, entwickelt aber weit stärkere Hitze als vorher. — Ein vollkommeneres Instrument, das man in dieser Weise benutzt, um hohe Hitzegrade im Kleinen hervorzubringen, ist das bekannte Löthrohr. Einen ähnlichen Zweck erfüllt der Bunsen'sche Gasbrenner, d. i. eine einfache Vorrichtung, bei welcher dem ausströmenden Leuchtgas noch vor der Verbrennung so viel Luft sich beimischt, dass der Flamme die Eigen- s Leuchtens und Russens benommen, dagegen ihre Heizkraft erheblich wird.

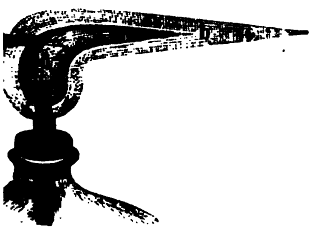


Fig. 35.

Andrerseits aber kann der Fall eintreten, dass eine Flamme wegen inreichenden Luftzutritts minder hell brennt. Bei sehr kohlen- ɜn und dabei sauerstoffarmen Substanzen (*Harz*, *Terpentinöl* etc.) verhältnissmässig geringer Hitzeentwicklung, im Innern der Flamme chlich Kohlenstoff abgeschieden, dass die Theilchen desselben statt hend zu werden, nur ein trüb rothes Licht verbreiten und sich so der abkühlen, dass sie grossentheils unverbrannt aus der Flamme ıen. Namentlich an der Spitze der Flamme (wo die abströmenden ungsgase den Zutritt des Sauerstoffs am meisten behindern) sieht ɜ Kohlenstofftheilchen als schwarzen Rauch emporsteigen, und haben r bereits gesehen, dass solche Flammen zur Bildung von Russ ganz eise befähigt sind (§ 441°).

für Kerzen und Lampen gewöhnlich verwendeten Materialien zeigen ınte Erscheinung wenigstens dann, wenn sie in grösseren Massen, z. B. ines zu dicken Dochtes verbrannt werden; Leuchtgas, wenn es aus effnungen ausströmt. Man muss, um das Rauchen zu verhindern, ɜrn Luft eine möglichst grosse Oberfläche bieten, indem man dem ıe flache oder ringförmige Gestalt gibt, das Leuchtgas aus engen, igen (oder ebenfalls kreisförmig gestellten) Brennermündungen aus- st. — Durch Anwendung eines Zugglases (Lampencylinders) lässt Luftwechsel noch erheblich verstärken und somit eine lebhaftere ung mit hellerem und zugleich ruhigerem Lichte erzielen.

Das Maximum ihrer Helligkeit erreicht eine Flamme, wenn der f gerade rasch und reichlich genug zutritt, um die Verbrennung zu glichst lebhaften zu machen, ohne doch die Abscheidung fester Koh- ɜilchen im Innern ganz zu verhindern. Ausserordentlich gesteigert

wird daher die Helligkeit, wenn man eine Kerze mit reinem Saue umgibt, oder wenn man Leuchtgas vor der Verbrennung mit weni stoff mengt (§ 107), — wohingegen ein Ueberschuss von Sauerstof Innere der Flamme eingeführt, zwar die Hitze nochmals bedeutend aber zugleich durch sofortige Verbrennung des Kohlenstoffs die Urs Leuchtens aufhebt.

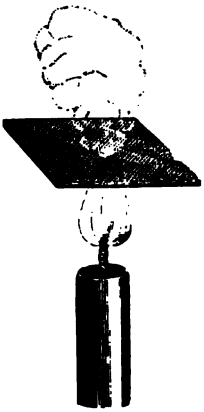
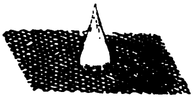


Fig. 36.



491. Davy's Sicherheitslampe. Ve 1) Mittelst eines feinen Drahtnetzes (Fig. : sich die Gas- oder Kerzenflamme ganz ebens drücken, wie durch ein Stück Blech. Die Mas Gewebes lassen zwar die brennbaren Gase l aber das stark leitende Metall entzieht ihn Wärme, dass sie jenseits des Drahtnetzes ni die zur Verbrennung erforderliche Temperatur Erst durch Berührung mit einem brennende stand kann man sie auch oberhalb des Gewe zünden.

2) Lässt man Leuchtgas (auch Sumpfgas, Kohlenwasserstoffgas etc.) gegen ein Drahtn strömen (Fig. 37), so kann man das Gas jens zünden, ohne dass sich die Flamme durch da netz hindurch auf den Brenner selbst ü Auch hier ist die abkühlende Wirkung des l webes Ursache der Erscheinung.

Die zur Verhütung von Explosionen Steinkohlenbergwerken sehr allgemein ei Davy'sche Sicherheitslampe ist eine gew Oellampe, deren Flamme (gleichsam wie

[redacted]

as Metall *Kalium* brennt mit schön violettrother Flamme, woraus sich r Schluss ziehen lässt, dass der glühende Dampf dieses Metalles blaue und the Lichtstrahlen aussendet, denn Blau und Roth gemischt geben bekannth Violett.

493. Die Färbung glühender Dämpfe hängt demnach von der tur der Substanz ab, und umgekehrt kann man aus der Art der ammenfärbung auf die Anwesenheit bestimmter Substanzen hliessen. — Die Färbung der Flammen von Wasserstoff, Spiritus oder mit hinreichend Luft gemischten Leuchtgases ist kaum bemerkbar, weil hier in Betracht kommenden Gase (Wasserstoff, Wasserdampf, Kohlenxyd) auch in sehr starker Hitze nur wenig Licht ausstrahlen. Bringt man eine solche Flamme etwas *Chlornatrium* (mit Hülfe eines benetzten Platinhts), so färbt sie sich lebhaft gelb, von den sich beimischenden Natriumnpfen. Durch diese nur dem *Natrium* eigenthümliche Gelbfärbung der mme verräth sich dasselbe mithin auch in seinen Verbindungen und ar selbst wenn es nur spurenweise vorhanden ist. In ähnlicher Weise nen auch andre Elemente und namentlich leicht gewisse Metalle an der enthümlichen Färbung erkannt werden, welche sie einer an sich ungefärbten mme ertheilen. — Nicht selten findet es sich jedoch, dass verschiedene mente beinahe die nämliche Färbung geben (*Kupfer* und *Thallium*: Grün; *lcium* und *Strontium*: Roth u. s. w.), oder es kann der Fall eintreten, dass für ein bestimmtes Element charakteristische Färbung durch die Gegenrt eines andern verdeckt wird. (Die violette Färbung der *Kalium*flamme B. wird bei Anwesenheit der sehr intensiv färbenden *Natrium*verbindungen ht vollständig aufgehoben.) — In diesen Fällen hilft uns die Spectralalyse. Das Wesen derselben kann hier nur angedeutet werden.

494. Lässt man das weisse Licht der Sonne oder einer gewöhnlichen chtenden Flamme vermittelst eines engen Spalts durch ein Glasprisma len, so zeigt sich ein sogenanntes Spectrum, d. i. ein verbreitertes Licht-d von den Farben des Regenbogens. Die Lichtstrahlen nämlich, welche verschiedenen Farben verursachen und mit einander vermengt den Eintck des „Weiss" hervorbringen, werden beim Hindurchgehen durch das sma getrennt und bringen nunmehr die einzelnen Farben gesondert und ben einander zur Geltung. — Ein einfarbig gelbes Licht dagegen, wie es B. die *Natrium*flamme hervorbringt, wird offenbar ein derartiges Spectrum cht erzeugen können, denn die Lichtstrahlen, welche wir als „Gelb" wahrmen, sind an sich einfach und nicht weiter zerlegbar. Betrachtet man ber eine Natriumflamme, welche nur durch einen engen Spalt Licht zu uns it, mittelst des Glasprismas, so sieht man statt des vollständigen Spectrums r einen gelben Streifen, oder (wenn der Spalt eng genug war) eine schmale lbe Linie, übrigens genau an der Stelle, wo sich auch der gelbe Theil s vollständigen Spectrums befinden würde. — Das rein grüne Licht der *allium*flamme gibt aus demselben Grunde bei der Betrachtung durchs Prisma r eine grüne Linie, deren Lage wiederum dem grünen Theile des vollndigen Spectrums genau entspricht.

Die violette *Kalium*flamme strahlt nicht ganz einfaches Licht aus, sonrn aus Blau und Roth zusammengesetztes. Durch das Prisma wird dieses

gemischte Licht zerlegt, aber da die übrigen Strahlen fehlen, so kommen stat eines vollständigen Spectrums wiederum nur Theile desselben zum Vorschein: eine blaue und eine rothe Linie, deren Lage die Stellen bezeichnet, wo das Blau und das Roth eines vollständigen Spectrums zu finden sein würden. In ähnlicher Weise hat sich ergeben, dass eine durch *Calcium* gelbroth gefärbt Flamme, mittelst des Spectralapparats*) betrachtet, eine grössere Anzahl so genannter „Spectrallinien" aufweist: nämlich verschiedene rothe, gelbe und eine grüne Linie. Die rothen *Calcium*linien liegen wiederum in dem rothen Bezirk des vollständig gedachten Spectrums, aber nicht genau an der Stelle wie die rothe Linie des *Kaliums*; die gelben *Calcium*linien decken sich nicht mit der *Natrium*linie — und überhaupt hat sich herausgestellt, dass gleichfarbige Linien verschiedner Elemente niemals im Spectrum völlig zusammenfallen (s. die beigefügte Spectraltafel).

495. Da vielmehr jedes einzelne Element eine bestimmte Anzahl bestimmt gefärbter Linien ergibt, welche an ganz bestimmten Stellen des Spectrums sichtbar werden, so besitzen wir in der Spectralanalyse ein überaus sicheres Hülfsmittel zur Erkennung und Unterscheidung der Elemente, selbst wenn es sich nur um äusserst geringe Quantitäten handelt. — Den Namen Spectralanalyse führt das Verfahren mit um so mehr Recht, als man auch mehrere Stoffe, ja eine beliebig grosse Anzahl derselben gleichzeitig neben einander erkennen kann, denn wie schon gesagt, sind die Linien, wenn auch nicht durchweg der Farbe, so doch ihrer Lage nach für jedes einzelne Element streng charakteristisch.

Substanzen, welche (wie *Platin*, *Eisen* etc.) in der Hitze der Flamme sich nicht verdampfen lassen, werden spectralanalytisch geprüft, indem man sie mit Hülfe elektrischer Batterieen verflüchtigt (Funkenspectra). — Desgleichen lassen sich bei denjenigen Gasen, welche die Flamme nicht merklich leuchten machen (*Wasserstoff*, *Sauerstoff*, *Stickstoff* etc.), ihre — oft sehr charakteristischen — Spectrallinien hervorrufen, wenn man sie im verdünnten Zustand dem elektrischen Funkenstrom aussetzt (Geissler'sche Röhren).

Die im Jahr 1860 durch Bunsen und Kirchhoff begründete Spectralanalyse hat bereits zur Auffindung mehrerer neuen Elemente Veranlassung

[redacted]

hes gilt von anderen glühenden Dämpfen: sie **löschen** („absorbiren") allemal
nigen Theil des Gesammtspectrums, der ihrer eigenen Färbung entspricht.
nennt dies die „**Umkehrung**" des betr. Spectrums oder bezeichnet dasselbe
Absorptionsspectrum".*)

497. An dem farbigen Spectrum der **Sonne** hatte man schon seit geraumer
wahrgenommen, dass dasselbe (entgegen dem unserer weiss leuchtenden
men oder sonstiger irdischen Lichtquellen) vielfache Unterbrechungen in
lt feiner dunkler Linien aufweist (**Fraunhofer'sche Linien**). **Kirchhoff**
un gezeigt, dass sehr viele dieser **dunklen** Linien der Lage nach genau
instimmen mit den **farbigen** Linien, welche gewisse irdische Stoffe vor dem
ralapparat geben. Mit höchster Wahrscheinlichkeit ist aber hieraus zu folgern,
die Fraunhofer'schen Linien nichts weiter sind als „umgekehrte" Spectral-
, dadurch erzeugt, dass das von dem weissglühend-flüssigen (oder festen)
n**kern** ausgehende Spectrum durch Bestandtheile der minder stark leuchten-
gasförmigen Hülle stellenweise gelöscht wird. Da man eine ansehnliche
der — durch ihre Lage leicht unterscheidbaren — Fraunhofer'schen Linien
ährlich nachahmen konnte (insofern sich die entsprechenden Theile eines künst-
Spectrums durch Dämpfe irdischer Stoffe auslöschen liessen), so ist fast zur
sheit erwiesen, dass eben diese Stoffe auch in der Gashülle (Photosphäre)
Sonne vorhanden sein müssen. — Insbesondere darf die Anwesenheit von
rstoff, *Magnesium*, *Eisen* etc. in der Sonne mit grosser Bestimmtheit behauptet
n. Diejenigen Fraunhofer'schen Linien, welche sich mit künstlich zu
tenden Spectrallinien nicht decken, sind bis auf weiteres uns noch unbekannten
enten zuzuschreiben. — Auch auf die übrigen Gestirne, soweit sie hinläng-
Lichtstärke besitzen, hat man die Spectralanalyse mit Erfolg ausgedehnt und
ielsweise auf dem Sirius *Zink* nachgewiesen.

---

498. **Kohlenstoff und Stickstoff** lassen sich bei keiner Temperatur
ttelbar mit einander verbinden, ihre Vereinigung wird jedoch veranlasst
die Gegenwart gewisser **Metalle**, welche mit dem betreffenden Produkt
seits in Verbindung zu treten bestrebt sind. Der in solchen
lenstickstoffmetallen" enthaltene ***Kohlenstickstoff*** CN ist die einzig be-
te Verbindung der beiden Elemente. Die Kohlenstickstoffmetalle besitzen
hren chemischen Eigenschaften so grosse Aehnlichkeit mit den Chlor-,
- und Jodmetallen, dass wir mit Grund annehmen müssen, die Ver-
ng Kohlenstickstoff übernehme den Metallen gegenüber gleichsam die
eines **einfachen** Stoffes und zwar die eines den Elementen ***Chlor***, ***Brom***,
völlig entsprechenden **Haloïdes**. Da auch sonst die Elementen**gruppe**
ganz nach Art eines einzelnen Elementes an chemischen Vorgängen theil-
t (in neue Verbindungen eintritt und aus Zersetzungen wieder hervor-
, so hat man, diesem elementartigen Charakter Rechnung tragend, der-
n den einfachen Namen **Cyan** **) und das Zeichen Cy gegeben. — Es ist
ach ***Cyan*** gleichbedeutend mit ***Kohlenstickstoff***; ***Cyankalium*** gleichbe-
nd mit ***Kohlenstickstoffkalium*** u. s. w.

---

*) Bei gewöhnlicher Temperatur deutlich gefärbte Gase (*Chlor*, *Untersalpeter-*
— in grossen Massen selbst *Wasserdampf*), desgl. **Flüssigkeiten**, farbige
r etc. geben ebenfalls „**Absorptionsspectren**", d. h. sie zeigen ein dadurch
htetes vollständiges Spectrum durch dunkle Linien oder Streifen („Bänder")
brochen, oder löschen grössere Theile desselben ganz aus, — ein Verhalten,
leichfalls oft zur Erkennung, zumal gelöster Substanzen benutzt wird.

**) „Cyan" bedeutet soviel als „Blaustoff", und es rührt dieser Name daher,
dasselbe einen Bestandtheil des schon früher bekannten **Berlinerblau** aus-
.

Beispiele von Verbindungen, welche gewissermassen die Rolle von Element spielen, werden wir in der Folge noch mehrfach kennen lernen; man pfl sie im allgemeinen „zusammengesetzte Radicale" oder kurzweg Rad cale *) zu nennen.

Cyan

$Cy = 26$

(= *Kohlenstickstoff* CN).

499. Bildungsweise der Cyanverbindungen. Ausgangspunkt f die Gewinnung von reinem Cyan sind die Cyanmetalle, deren Entstehung weise oben bereits angedeutet wurde. Sie entstehen ganz allgemein, wen *Kohlenstoff* und *Stickstoff* bei Gegenwart gewisser Metalle (*Kalium*, *Natri* u. a.) zusammentreffen; wozu aber noch erforderlich ist, dass mindeste eines der betheiligten Elemente sich „in statu nascendi" (§ 152) befinde Diese Bedingungen können offenbar auf sehr verschiedene Weise erfüllt, un Cyanmetalle mithin nach sehr verschiedenen Methoden erhalten werden; wi betrachten hier nur die wichtigsten:

a) Wenn man stickstoffhaltige organische Substanzen mit metallische Kalium oder Natrium erhitzt, so bildet sich aus Kohlenstoff und Stickst jener leicht zerfallenden Substanzen *Cyan*, das mit dem Metall in Verbi dung tritt.

b) Ueber ein zum Glühen erhitztes Gemenge von *kohlensaurem Kaliu* und *Kohle* wird freier *Stickstoff* geleitet. — Kohlensaures Kalium und Kohl allein geben (in sehr starker Hitze) Kohlenoxyd und metallisches Kalium $CO_3K_2 + 2C = 3CO + K_2$; trifft aber das freiwerdende Metall zugleic mit Kohle und Stickstoff zusammen, so bildet sich *Cyankalium* $KCN = KCy$

[redacted]

ıdichte = 26), lässt sich durch Druck oder Kälte ziemlich leicht ver-
ıigen und selbst in festem Zustand gewinnen. In Wasser ist es bemerk-
r löslich, daher man es besser über Quecksilber auffängt. Das Gas ist
ıündbar und verbrennt mit schön rother Flamme zu Kohlendioxyd, unter
ıwerden des Stickstoffs. Die an sich sehr beständige Verbindung verändert
h in wässriger Lösung sehr bald, wobei complicirtere, organische Ver-
ıdungen entstehen.

501. Nach seinem chemischen Charakter verhält sich das Cyan, wie be-
ts bemerkt, sehr ähnlich den Halogenen *Chlor*, *Brom*, *Jod* u. s. w., nur
ss es geringere Verwandtschaften besitzt. Kalium und Natrium lassen sich
Cyangas zu Cyanmetallen verbrennen; mit anderen Metallen, sowie mit
sserstoff findet directe Vereinigung nicht statt. — Die Verbindungen
s Cyans (Cyanide) besitzen meist grosse Aehnlichkeit mit denen der
logene, und namentlich können die Cyanmetalle als wirkliche Haloïdsalze
rachtet werden.

Dass das Cyan wie ein einwerthiges Element (*Chlor* u. s. w.) sich verhält,
d leicht erklärlich, indem das 4 werthige *Kohlenstoff*atom in Verbindung mit
n 3 werthigen des *Stickstoffs* 1 Verwandtschaftseinheit (§ 40) noch frei lässt. —
m freien Cyan kommt streng genommen die Formel C_2N_2 = Cy_2 zu, ähnlich
s man auch die kleinste für sich denkbare Menge (1 Molecül) Chlor eigentlich
t Cl_2 bezeichnen muss (vergl. § 21 sowie die Note zu S. 60).

Verbindungen des Cyans.

502. **Cyan und Wasserstoff** vereinigen sich nicht direct, geben aber
f Umwegen die Verbindung

Cyanwasserstoff HCy = HCN

(*Cyanwasserstoffsäure*, *Blausäure*).

Darstellung. Diese durch ihre enorme Giftigkeit berüchtigte Substanz
ın leicht erhalten werden, wenn man Cyankalium oder Cyannatrium mit
er der stärkeren Säuren (Schwefelsäure, Chlorwasserstoffsäure) übergiesst
l erwärmt:

$$\underset{\text{Schwefelsäure}}{SO_4H_2} + \underset{\text{Cyankalium}}{2KCy} = \underset{\text{schwefelsaur. Kalium}}{SO_4K_2} + \underset{\text{Cyanwasserstoff.}}{2HCy}$$

Statt obiger Cyanmetalle bedient man sich in der Regel des sogen. Blut-
ıgensalzes, d. i. einer eigenthümlichen Doppelverbindung von *Cyankalium*
: *Cyaneisen*, welche wohlfeiler und leichter rein zu beschaffen ist. — In
ın Fällen hat man hierbei verdünnte Säure anzuwenden (da concentrirte
ıwefelsäure den Cyanwasserstoff zerstört), und man gewinnt demgemäss
:h ein wasserhaltiges Destillat, sogen. wässrige Blausäure.

Um den Cyanwasserstoff frei von Wasser zu erhalten, lässt man die
ısrige Lösung einige Zeit über Chlorcalciumstücken stehen und destillirt
:hmals bei sehr gelinder Wärme.

503. Eigenschaften: Der reine Cyanwasserstoff, oder die wasser-
ıie Blausäure ist eine farblose Flüssigkeit, schon bei 26° C. siedend und
ıer mit grösster Leichtigkeit verdunstend. In starker Kälte erstarrt sie

zu einer krytallinischen Masse. Der Geruch ist höchst durchdringe täubend, in verdünnterem Zustand an bittere Mandeln erinnernd. I bindung ist brennbar und liefert Kohlendioxyd, Wasser und freien St Schon bei gewöhnlicher Temperatur sehr zersetzlich, verändert sie si unter Braunfärbung. Mit Wasser in allen Verhältnissen mischbar. (ver oder wässrige Blausäure*). — Blausäure ist wohl das am schnells kende Gift; namentlich im concentrirten Zustand und unmittelbar i gebracht, führt sie fast augenblicklich den Tod herbei; wenige Tro nügen dazu. Kaum minder gefährlich wirkt sie innerlich eingenomm gasförmig eingeathmet.

504. Chemischer Charakter: Wie schon der Name besagt, be Verbindung den Charakter einer Säure. Allerdings einer sehr sch Säure, denn sie röthet Lackmus nur schwach und ist nicht im Stand, saure Salze zu zersetzen. Sie tritt indess mit Basen in Wechselwirk verhält sich in jeder Hinsicht wie eine schwache Haloïdsäure. — Di der Cyanwasserstoffsäure sind gleichbedeutend mit den Cyan (Cyaniden); *Cyankalium* z. B. kann ebensowohl direct aus seinen I theilen, wie auch durch Einwirkung von *Blausäure* auf *Kaliumhydroxy* lauge) dargestellt werden:

$$HCy + KHO = KCy + H_2O.$$

Die meisten, doch keineswegs alle Metallcyanide sind leicht zer Säuren (selbst sehr schwache, wie *Kohlensäure* zuweilen) machen dara säure frei.

Mit Silberlösungen gibt die Blausäure einen weissen, käsigen Nied von *Cyansilber* AgCy, der dem Chlorsilber (§ 245) ähnlich sieht, Licht nicht geschwärzt wird.

505. Natürliches Vorkommen; Anwendung. Die Kerne der b Mandeln, auch der Kirschen, Pflaumen etc., sowie die Blätter des

[redacted]

anmonoxyd Cy_2O, welches freilich für sich nicht dargestellt werden Man kennt jedoch die zugehörige

ansäure CyOH, als eine stark saure, sehr flüchtige und überaus un-ige Verbindung. — Beständiger sind die cyansauren Salze, welche rt der unterchlorigsauren (§ 262) gebildet werden, wenn man Cyangas Lösung starker Basen einleitet, wobei zugleich Cyanide entstehen. Ge-yanmetalle, *Cyankalium* z. B. lassen sich (durch Erhitzen an der Luft t leicht reducirbaren Metalloxyden) direct zu cyansauren Salzen oxy-KCy + O = CyOK.

er der Cyansäure isomeren (d. h. gleich zusammengesetzten aber mit ver en Eigenschaften begabten) Verbindung hat man den Namen *Cyanursäure* Formel $Cy_3O_3H_3$ beigelegt.

Cyan und Schwefel geben (nur auf Umwegen) das ziemlich un-ige

ansulfid Cy_2S, ein säurebildendes Sulfid (§ 353), aus welchem unter itt der Elemente des Schwefelwasserstoffs H_2S (wiewohl nicht direct) die *lfocyansäure* CySH hervorgeht. Sie wird auch *Rhodanwasserstoff-*enannt, kann nur aus ihren Salzen dargestellt werden, ist aber eine issmässig beständige Verbindung von stark sauren Eigenschaften und n Essig erinnernden Geruch. — Die sulfocyansauren Salze oder metalle*) erhält man leicht durch Zusammenschmelzen der Cyanmetalle *wefel*, so z. B. das *sulfocyansaure Kalium* (*Rhodankalium*) nach der ng: KCy + S = CySK.

Sulfocyansäure und ihre Salze sind dadurch bemerkenswerth, dass sie *nchlorid* und ähnlichen löslichen Eisenverbindungen eine tief blutrothe geben, welche selbst in höchster Verdünnung noch deutlich hervor-Kleine Mengen von Rhodanverbindungen finden sich im Speichel, da-er mit Eisenchlorid sich roth färbt.

Cyan und Chlor, Brom, Jod geben theils gasförmige, theils feste ige, immer aber leicht flüchtige Verbindungen, welche mit der Gruppe 1 Atom des betreffenden Haloïdes verbunden enthalten und sich durch iftigkeit auszeichnen.

---

15. Kiesel oder Silicium

Si = 28.

Eigenschaften. Freies Silicium findet sich nirgendwo in der Natur. en Verbindungen abgeschieden, erhält man es entweder im amorphen krystallisirten Zustand. Das amorphe Silicium bildet ein dunkel-stark abfärbendes Pulver; das krystallisirte kleine Octaëder von Härte, fast schwarzer Farbe, metallähnlichem Glanz und dem spec.

Der Gruppe CyS = CNS, welche in obigen Verbindungen neben Metall asserstoff angenommen werden kann, glaubte man früher den Charakter enen Radicals (§ 498) beimessen zu müssen, welches mit dem Namen " belegt ward, als solches aber nicht existirt.

Gew. 2,5. — Das Silicium ist nur in den höchst erreichbaren Hitze schmelzbar, nicht flüchtig, in Wasser und fast allen übrigen Flüssigkeil löslich. Unverändert gelöst wird es, (ähnlich wie Kohlenstoff § 437) n einigen schmelzenden Metallen, schmelzendem *Zink* z. B.

510. Verwandtschaftsäusserungen: Das Silicium besitzt Verwandtschaft zum *Sauerstoff*. In Sauerstoff oder Luft erhitzt, ve das amorphe Silicium sehr leicht, ohne Flamme, aber mit hellem Gl festem *Siliciumdioxyd*; die weit dichtere krystallinische Modification is entzündbar.

Die Verwandtschaft zum Sauerstoff übertrifft unter Umständen selbst Kohlenstoffs; schmelzt man z. B. *kohlensaures Kalium* mit *Silicium* zusamn wird *Kohlenstoff* frei, unter Bildung von *kieselsaurem Kalium*.

Nächstdem hat dies Element sehr bedeutende Verwandtschaft zu (s. *Fluorsilicium*); merklich geringere zu Chlor und Schwefel, noch wen Wasserstoff und den Metallen; mit Stickstoff vermag es sich auffal weise (bei hoher Temperatur) direct zu vereinigen.

511. Vorkommen. Nächst dem Sauerstoff ist das Silicium vo Elementen am reichlichsten in der Natur vertreten. Seine Sauerstoff dungen: *Siliciumdioxyd* (gewöhnlich „Kieselerde" oder „Kieselsäur nannt) und kieselsaure Salze (*Silicate*) machen, wie wir alsbald sehen den geradezu überwiegenden Theil der festen Erdrinde aus. In kl Menge, und oft vielleicht nur als zufälligen Bestandtheil finden wir da cium im Körper der Pflanzen und Thiere. Anders als in Verbindun Sauerstoff scheint übrigens dies Element in der Natur kaum vorhande

512. Darstellung: a) Aus seinen Sauerstoffverbindungen lässt si Silicium zwar abscheiden, aber nicht leicht ganz rein gewinnen. Erhit z. B. *Siliciumdioxyd* mit *Natrium*, so entstehen freies Silicium und Na oxyd, welch letzteres mit einem (unzersetzt bleibenden) Theil des Si

[redacted]

Siliciumdioxyd SiO_2
(*Kieselsäureanhydrid*).

Das Siliciumdioxyd, im gewöhnlichen Leben „Kieselerde" oder (obschon unrichtig) „Kieselsäure" genannt, existirt in 2 Modificationen: krystallisirt und amorph und zeigt dabei ziemlich abweichende Eigenschaften.

a) Krystallisirtes Siliciumdioxyd lässt sich auf künstlichem Wege nur schwierig und nur in sehr kleinen Krystallen erhalten, findet sich aber in der Natur um so reichlicher unter dem Namen Quarz. Die zahlreichen Mineralien und Gesteine, welche man unter dieser Bezeichnung zusammenfasst („Bergkrystall", „Rauchtopas", „Amethyst", „Quarzfels", „Kies", „Sand", „Sandstein" u. s. w. — worüber näheres im mineralogischen Theil), sind nichts weiter als krystallisirtes oder krystallinisches Siliciumdioxyd im Zustand verschiedner Reinheit.

Vollkommen rein, wie sie sich uns in dem wasserhellen Bergkrystall darstellt, bildet die gegenwärtige Modification farblos durchsichtige Krystalle des hexagonalen Systems (meist einseitig entwickelte Prismen mit pyramidaler Spitze, s. Fig. 93, Taf. 16). Die Krystalle besitzen das spec. Gew. 2,6, sind so hart, dass sie Glas ritzen und im stärksten Ofenfeuer unschmelzbar; im Knallgasgebläse schmelzen sie zu einer glasähnlichen Masse. — Das krystallisirte Siliciumdioxyd ist in Wasser und Säuren (mit Ausnahme der ***Flusssäure***) vollkommen unlöslich und wird auch durch die Lösungen starker Basen (Kali- oder Natronlauge) nicht merklich angegriffen.

b) Das amorphe Siliciumdioxyd findet sich gleichfalls im Mineralreich und zwar als Opal, der nicht ganz so hart ist wie Quarz und ein geringeres spec. Gew. (2,2) besitzt. Auch kommen natürliche Gemenge der amorphen und krystallinischen Modification (unter den Namen „Chalcedon", „Feuerstein", „Achat" u. s. w.) vor.

Das amorphe Siliciumdioxyd wird künstlich erhalten durch gelindes Glühen der *Kieselsäure* (s. unten). Man gewinnt es hierbei als ein lockeres, weisses, in gewöhnlichem Feuer unschmelzbares Pulver, das in Wasser und Säuren (ausser Flusssäure) nicht löslich ist, dagegen von basischen Flüssigkeiten (Kali- und Natronlauge, auch kohlensaurem Kalium und Natrium) in der Wärme leicht aufgenommen wird, unter Bildung kieselsaurer Salze. — Bei anhaltend heftigem Glühen wird die amorphe Modification krystallinisch und damit in basischen Flüssigkeiten unlöslich.

Kieselsäure SiO_4H_4.

514. Wie aus dem obigen Verhalten hervorgeht, ist das Siliciumdioxyd nicht befähigt, durch directe Aufnahme der Elemente des ***Wassers*** in eine Säure überzugehen; der (schwach) säurebildende Charakter äussert sich hauptsächlich nur darin, dass das Siliciumoxyd mit basischen Oxyden zu Salzen zusammentritt. Auf Umwegen zwar lässt sich das Siliciumdioxyd auch mit den Elementen des Wassers vereinigen, allein die so gebildete Säure ist ausserordentlich veränderlich, gibt so leicht Wasser wieder ab, dass es noch nicht gelang, ihre wahre Zusammensetzung mit voller Sicherheit festzustellen.

Aus dem Verhalten gewisser Salze schliesst man indess, dass die Kieselsäure 4basisch ist und dass ihr die Formel SiO_4H_4 zukommt.

515. Darstellung: Wasserhaltig kann die Kieselsäure schiedene Weise erhalten werden, am einfachsten aus kieselsauren S

Diese sind meist ganz unlöslich in Wasser und Säuren; nur wenige, spielsweise das kieselsaure Natrium und Kalium sind löslich und leic Säuren zersetzbar. Kieselsaures Natrium gewinnt man am einfachsten d sammenschmelzen von Kieseldioxyd (Quarzpulver) mit Natriumhydroxyd ode saurem Natrium.

Versetzt man eine Lösung von *kieselsaurem Natrium* (oder da Wasserglas des Handels) mit einer stärkeren Säure, etwa *Salzs* entsteht lösliches *Chlornatrium* und freie *Kieselsäure*. War die Lös centrirt, so scheidet sich die Kieselsäure zum grössten Theil aus, einer durchscheinend kleister- oder gallertartigen Masse (galler oder gelatinöse Kieselsäure), welche, einmal abgeschieden, in nur wenig löslich ist und daher durch längeres Auswaschen von de mengten Chlornatrium befreit werden kann. War dagegen die Lös dünnt, so bleibt auch die Kieselsäure vollkommen gelöst.

Fig. 38.

Um diese gelöste Kiesels dem gleichzeitig in Lösung be Chlornatrium zu trennen, bedi sich des Verfahrens der sogen. welche darauf beruht, dass a Substanzen durch feinporige Schei aus thierischer Blase, Pergam u. s. w. gebildet, mit sehr u Leichtigkeit*) hindurchgehen diren). Bringt man die Kiesels Chlornatrium enthaltende Flüss ein flaches Gefäss, dessen B Pergamentpapier besteht und Ganze in einem grössern Behä reinem Wasser schwimmen (s. so geht alles Chlornatrium nach in das äussere Gefäss über, un innern verbleibt die rein wässrig der Kieselsäure.

516. Eigenschaften. D rige Lösung der Kieselsäure und geschmacklos, röthet Lack schwach. Sie kann durch Ein bis zu einem gewissen Grad co werden, dann aber trübt sie sich plötzlich und gesteht („coagul gallertiger Kieselsäure (s. oben). — Die gallertige Kieselsäure, w Wasser nur wenig, etwas leichter in Salzsäure sich auflöst, enthäl der eigentlichen Säure (SiO_4H_4) noch wechselnde Mengen von Was gelingt nicht, diesen Wasserüberschuss zu entfernen, ohne dass zugle die Kieselsäure mehr oder minder (in *Wasser* und *Siliciumdioxyd*)

Lässt man die Gallerte langsam eintrocknen, so bleibt eine zusammenh feste, dem Opal ähnliche Masse zurück, welche keine constante Zusamme besitzt; trocknet man unter gelindem Erwärmen und häufigem Umrühre

---

*) Ohne Zweifel wegen verschiedner Grösse der Molecüle — vergl. au

t man ein zartes weisses Pulver, welches mit gesteigerter Temperatur noch ährend Wasser ausgibt, gegen 108° C die Löslichkeit in Wasser und Säuren ändig einbüsst und nach schwachem Glühen reines *Kieselsäureanhydrid*, *Sili-xyd* in amorphem Zustande hinterlässt.

517. Chemischer Charakter: Die Kieselsäure ist eine so schwache , dass sie weder auf Metalle einwirkt, noch mit Basen derartig in selwirkung tritt, dass bei gewöhnlicher Temperatur kieselsaure Salze let würden; wenigstens ist das nur ausnahmsweise der Fall. Noch viel er ist sie im Stande, die Salze anderweitiger Säuren zu zerlegen; im theil sahen wir im vorhergehenden, dass gewisse kieselsaure Salze bei nlicher Temperatur durch andere Säuren sehr leicht zersetzt werden. nz entgegengesetzt gestalten sich die Verwandtschaftsverhältnisse bei r Temperatur. Zwar nicht die leicht zersetzliche Kieselsäure selbst, ihr höchst feuerbeständiges Anhydrid (*Siliciumdioxyd*) vermag in ge-der Hitze die Salze aller anderen Säuren zu zerlegen, indem es, das ildende Oxyd des Salzes verdrängend, mit dem basischen Oxyd zu saurem Salz sich vereinigt.

18. **Polykieselsäuren.** Ausser der eben betrachteten, sogen. normalen säure gibt es vielleicht noch eine ganze Reihe von ähnlichen Säuren, die ich (analog den verschiedenen Phosphorsäuren) dadurch entstanden denken dass das *Siliciumdioxyd* SiO_2 in mehrfach verschiedenem Verhältniss sich n Bestandtheilen des *Wassers* verbindet, oder auch Wasser zum Theil wieder . Sofern man in diesen Säuren mehr als 1 Atom Silicium vermuthet, hat ieselben „*Polykieselsäuren*" genannt. Keine dieser Säuren ist jedoch für sich nt, noch lässt sich ihre Existenz aus irgend welchen Thatsachen mit Sicher-rschliessen. Die Annahme ihrer Existenz wurde hauptsächlich nur aus dem e gemacht, um die oft sehr complicirte Zusammensetzung der kieselsauren zu erklären.

19. **Die kieselsauren Salze oder Silicate** lassen sich betrachten als rgebnisse der Vereinigung des *Siliciumdioxyds* mit Metalloxyden. In hat sind sie sehr allgemein auf solch directem Wege — durch Zu-nschmelzen in hoher Temperatur — darstellbar.

atürliche Silicate finden sich im Mineralreich sehr zahlreich und von nanigfachsten Zusammensetzung; namentlich enthalten sie oft 2 oder verschiedene Metalle (Doppelsilicate).

ur wenige Silicate lassen sich ihrer Zusammensetzung nach als Salze ormalen Kieselsäure SiO_4H_4 ansehen, in der Regel sind die Atomver-sse weit weniger einfach, so dass es oft schwer hält, die Zusammen-g durch chemische Formeln auszudrücken. Immerhin aber müssen diese complicirteren Silicate ihrem ganzen Verhalten nach als wahre Salze fasst werden.

a man ein Salz ganz allgemein betrachten kann als eine „Säure", in welcher asserstoff vertreten ist durch Metall, so lassen sich auch umgekehrt die n auffassen als „Salze", in welchen sich an Stelle des Metalles *Wasserstoff* et. Denkt man sich demnach in irgend einem einfacheren oder complicirteren das Metall (oder die Metalle) ersetzt durch eine chemisch gleichwerthige Wasserstoff, so würde man naturgemäss zu einfacheren oder complicirteren *rstoffsilicaten*" d. i. mit a. W.: zu einfacheren oder complicirteren *Kieselsäuren* en. — Die wirkliche Existenz derartiger Wasserstoffsilicate, oder was dem bedeutend: der „*Polykieselsäuren*" ist aber, wie schon erwähnt, weder bewiesen von vornherein sehr wahrscheinlich.

520. Die wichtigeren Silicate sollen theils bei den betreffenden Metall theils in dem Abschnitt über Mineralogie besprochen werden, hier seien i einige der bekanntesten vorläufig als Beispiele aufgeführt. *)

Zu den in der Natur vorzugsweise verbreiteten oder sonst bekannte Silicaten gehören u. a. die Minerale:

Orthoklas oder Kalifeldspath	Si_3O_8AlK
Labrador	$Si_3O_{10}Al_2Ca$
Oligoklas	$Si_9O_{26}Al_4Na_4$
Kaolin oder Porzellanerde	SiO_7Al_2
Meerschaum	$Si_3O_8Mg_2$

Zahlreiche Abänderungen und Uebergänge der natürlichen Silic werden dadurch bedingt, dass jedes der darin enthaltenen Metalle mehr o weniger vollständig durch ein anderes, chemisch ähnliches Metall ers werden kann, z. B.: *Magnesium* durch *Calcium*; *Kalium* durch *Natrium*; *Alumini* durch *Eisen* u. s. w.

Viele und zum Theil sehr complicirt zusammengesetzte Silicate werd ferner auf künstlichem Wege dargestellt und finden ausgedehnteste A wendung; derartige Silicate sind z. B. Glas und Porzellan — so wei ihr salzartiger Charakter auch äusserlich zur Schau tritt. Näheres über die Erzeugnisse soll späterhin mitgetheilt werden.

521. Zersetzbarkeit der Silicate; Aufschliessen; Verwitterung. Gege zersetzende Einflüsse verhalten sich die Silicate ausserordentlich verschieden einige werden durch Säuren sehr leicht zersetzt, andere nicht oder nur lang sam. — Zu den durch die gewöhnlichen Säuren (Salzsäure, Schwefelsäure etc. leicht zersetzbaren Silicaten gehören von künstlichen Verbindungen: di schon erwähnten Salze des *Kaliums* und *Natriums* (das sogen. „Wasserglas") von den natürlichen vorzugsweise die „Zeolithe", mit welchem Namen ma eine besondere Klasse wasserhaltig krystallisirender Silicate bezeichnet

[redacted]

e meisten anderen chemischen Lösungsmittel nicht bemerkbar angend ebenso verhalten sich viele natürliche Silicate, beispielsweise die 520) namhaft gemachten Minerale.

Um derartig schwer angreifbare Substanzen (zum Zweck ihrer en Untersuchung z. B.) in Lösung zu bringen, sie wie man sagt chliessen" sind besondere Hülfsmittel erforderlich. In der Regel das Aufschliessen in der Weise, dass man die feingepulverte Subt starken Basen (*Kaliumhydroxyd*), oder kohlensauren Salzen (meist *rem Natrium*) erhitzt und zusammenschmelzt: es entstehen alsdann icate, die ihres Reichthums an kieselsaurem Natrium oder Kalium chher durch Salzsäure eben so leicht sich zersetzen lassen, wie das as und die Zeolithe (s. o.). — Mit Leichtigkeit werden ferner alle hne Ausnahme aufgeschlossen durch *Flusssäure*, da diese das Silicium iges *Fluorsilicium* (s. d.) entführt.

So gross nach obigem die Widerstandsfähigkeit vieler Silicate erso wenig vermögen sie doch den natürlichen Einflüssen des und der Atmosphäre auf die Dauer zu widerstehen. Absolut bare Dinge gibt es nicht, und das allmählige Erblinden unserer heiben beweist, dass z. B. die Widerstandsfähigkeit des Glases gegen nd Luft keineswegs eine vollkommene ist. Auch die beständigsten lie härtesten Felsarten — die sich wie der Granit, Basalt u. s. w. en zusammensetzen — erleiden, wo nicht im Laufe von Jahren, so hunderten oder Jahrtausenden mehr oder minder durchgreifende ungen, die man im allgemeinen als den Verwitterungsprocess eine bezeichnet. Diese Veränderungen äussern sich darin, dass den lichen Silicaten (meist Doppelsilicaten complicirter Zusammensetzung dspath etc., s. § 520) durch die allmählig lösende Wirkung von und *Kohlensäure* gewisse Bestandtheile entzogen werden, in Folge s ursprünglich feste Gestein mehr und mehr seinen Zusammenhang zerbröckelt und schliesslich in lockeres Erdreich sich umwandelt. Einzelheiten dieser Vorgänge, wobei auch dem oxydirenden Einfluss rstoffs eine wesentliche Rolle zufällt (§ 109[4]) werden wir späterhin

Vorkommen und Bedeutung der Kieselsäure etc. Von der ng der Kieselsäure *) und ihrer Salze ist im vorhergehenden bereits h die Rede gewesen, dass hier nur weniges hinzugefügt, bezw. kurz t zu werden braucht. — Kieselsäure (-anhydrid) bildet als krystallisirte rphe „Kieselerde" eine ganze Klasse von Mineralien und Gesteinen die öfter sehr massenhaft auftreten und grosse Theile der Erdoberdecken (gemeiner Quarz, Sandstein, Kies, Sand). Von noch weit Ausdehnung und gleichsam das eigentliche Gerüst der Erdrinde nd sind die aus kieselsauren Salzen (Silicaten) der mannig-Art sich zusammensetzenden Gesteinsmassen. — Da das lockere

*) Ueber den allgemeineren Sinn des Wortes „Kieselsäure" im gewöhnlichen rauch vergl. das bezüglich der „Kohlensäure" erwähnte (§ 456).

Erdreich und mithin auch die Ackererde nichts anderes ist, als verwittertes Gestein, so braucht kaum erwähnt zu werden, dass Kieselsäure und Silicate durch alle Bodenarten verbreitet sich finden, ja meist deren allerwesentlichsten Bestandtheil ausmachen (Sandböden, Thon- und Lehmböden*). Nur ausnahmsweise (bei reineren Kalkböden) tritt der Kieselsäuregehalt des Bodens zurück, ohne doch jemals gänzlich zu fehlen. — Es findet sich ferner die Kieselsäure theils frei, theils in Form von Salzen in allen irdischen Wässern gelöst. Vulkanische Gewässer insbesondere, wie die heissen Quellen oder „Geiser" auf Island, sind oft so reich daran, dass an ihren Ausflussmündungen feste Kieselsäure als sogenannter Kieselsinter sich abscheidet.

525. Unter solchen Verhältnissen erscheint es von vorn herein begreiflich, wenn wir der Kieselsäure auch in dem Körper der Pflanzen begegnen; diese finden eben überall Gelegenheit, Kieselsäure aus dem Boden aufzunehmen. Zu den kieselsäurereicheren Pflanzen gehören unsere Getreidearten sowie die grasartigen Gewächse überhaupt und zumal die „sauren" Gräser; ferner die Schachtelhalme, in deren Stengel die Kieselsäure so reichlich abgelagert ist, dass sie als Schleif- und Polirmittel benutzt werden können. Die Asche dieser Gewächse besteht oft zu mehr als der Hälfte aus Kieselsäure. In andern Pflanzen findet sie sich weniger reichlich, fehlt aber wohl niemals vollständig.

Ob die Kieselsäure einen absolut unentbehrlichen Bestandtheil der Pflanzen ausmacht, ist noch nicht sicher entschieden. Früher war man geneigt, derselben eine sehr wesentliche Bedeutung für das Gedeihen der Pflanzen beizumessen, glaubte z. B. dass die Steifigkeit der Gras- und Getreidehalme durch ihren hohen Kieselsäuregehalt bedingt sei. Als sich jedoch fand, dass die Halme meist weniger Kieselsäure enthalten als die Blätter, musste diese Ansicht aufgegeben werden. Zudem hat sich herausgestellt, dass auch diejenigen Pflanzen, welche für gewöhnlich viel Kieselsäure enthalten, ebensogut sich entwickeln, wenn man sie unter Verhältnissen wachsen lässt, wo sie nicht mehr als Spuren aufnehmen können. Wir dürfen daher vermuthen, dass ein unbedingtes Bedürfniss an Kieselsäure für die meisten Pflanzen (und namentlich für unsere Culturpflanzen) nicht oder doch nur in geringem Masse besteht und dass die so häufig beobachtete reichliche Aufnahme derselben eine mehr oder minder zufällige ist. — Von der Nothwendigkeit einer Düngung mit Kieselsäure, wie man sie wohl mitunter empfahl, kann hiernach um so weniger die Rede sein, als es an diesem Stoffe in unseren Bodenarten kaum irgendwo fehlt.

526. Auch im Thierreich ist die Kieselsäure ziemlich allgemein verbreitet, namentlich bei den niederen Klassen. Die Panzer gewisser Infusorien bestehen ganz vorwiegend aus Kieselerde, und stellenweise findet man die Kieselpanzer von abgestorbenen Infusorien vergangener Zeiten in beträchtlichen Massen angesammelt („Infusorienerde" oder „Kieselguhr" bei Berlin, Lüneburg u. a. O.). Bei den höheren Thieren sind vornehmlich die Federn und Haare durch einen merklichen Gehalt an Kieselsäure ausgezeichnet und spurenweise findet sie sich im Blut und fast allen Organen.

---

527. Silicium und Wasserstoff vereinigen sich nur auf Umwegen; die Verbindung *Siliciumwasserstoff* SiH_4 entsteht bei der Einwirkung starker Säuren auf Siliciummetalle (*Salzsäure — Siliciummagnesium*) als ein farbloses Gas, welches

---

*) „Thon" besteht wesentlich aus *kieselsaurem Aluminium*; „Lehm" heisst ein Gemenge von Thon und Sand.

würdige Eigenschaft besitzt, ähnlich wie Phosphorwasserstoff an der Luft
t zu entflammen.

. **Silicium und Stickstoff.** Das Silicium gehört zu den wenigen Ele-
welche die Fähigkeit besitzen, sich mit freiem Stickstoff direct zu ver-
Das durch Erhitzen von Silicium in Stickstoffgas zu erhaltende *Stickstoff-*
st eine weisse, lockere, ziemlich beständige Substanz von noch nicht genau
r Zusammensetzung.

. **Silicium und Fluor** besitzen, wie schon mehrfach erwähnt, ausser-
h grosse Verwandtschaft; die einzige bekannte Verbindung heisst

Fluorsilicium oder Siliciumfluorid $SiFl_4$.

rstellung: Diese gasförmige Verbindung entsteht bei der Einwir-
n *Fluorwasserstoffsäure* auf *Siliciumdioxyd* nach der Gleichung:

$$SiO_2 + 4HFl = SiFl_4 + 2H_2O,$$

doch ein Theil des Fluorsiliciums durch das gleichzeitig gebildete
sogleich wieder zersetzt wird (s. unten). Dies lässt sich verhüten,
an durch Zusatz von concentrirter Schwefelsäure das entstehende
bindet. — Statt fertiger Flusssäure verwendet man einfacher ein Ge-
on *Flussspath* und *Schwefelsäure*, welches nach § 292 Fluorwasser-
wickelt; kommt letzterer mit gleichzeitig gegenwärtigem *Siliciumdioxyd*
hrung, so erfolgt die Zersetzung in der oben angegebenen Weise, und
tehende Wasser wird von der im Ueberschuss angewandten Schwefel-
rückgehalten. — Demgemäss hat man ein Gemenge von Flussspath-
nd Sand (oder fein gepulvertem Quarz u. s. w.) in einem geräumigen
mit viel Schwefelsäure zu erhitzen und das entwickelte Gas über
ber oder in der beim Chlor beschriebenen Weise aufzufangen.

genschaften: Das Fluorsilicium ist ein schweres, farbloses Gas
ichte = 52), welches an feuchter Luft dichte Nebel von stechend sau-
uch verbreitet. Nicht brennbar und unfähig die Verbrennung zu unter-
Wird durch erhitztes *Kalium*, *Natrium* und einige andere Metalle zer-
ter Bildung von Fluormetallen und Abscheidung des Siliciums, worauf
rstellungsmethode des letzteren beruht (s. § 512[b]).

en *Wasser* zeigt das Gas ein sehr merkwürdiges Verhalten: ein An-
uorsilicium nämlich zersetzt sich damit sogleich zu Kieselsäure und
sserstoff nach der Gleichung:

$$\underset{\text{Fluorsilicium}}{SiFl_4} + \underset{\text{Wasser}}{4H_2O} = \underset{\text{Kieselsäure}}{SiO_4H_4} + \underset{\text{Fluorwasserstoff,}}{4HFl}$$

ein weiterer Antheil mit dem entstandenen Fluorwasserstoff eine
Wasser nicht weiter zersetzbare) Doppelverbindung eingeht, welche
orwasserstoffsäure genannt wird. Die

selfluorwasserstoffsäure $SiFl_4, 2HFl$ wird dargestellt, indem man
iciumsgas (mittelst einer sehr weiten Röhre — enge verstopfen sich!)
er einleitet, wobei sie in Lösung verbleibt, während gallertige Kiesel-
Menge sich ausscheidet. Beide Substanzen werden durch Filtriren
. — Die Kieselfluorwasserstoffsäure verhält sich als starke Säure, ver-
ren Wasserstoff gegen Metall auszutauschen und liefert mit Basen

Salze, welche Kieselfluormetalle genannt werden und fast sämmtlich Wasser unlöslich sind. Die Säure ist nur in wässriger Lösung beka beim Abdampfen zerfällt sie in *Fluorsilicium* und *Fluorwasserstoff*, und ist der Grund, wesshalb sie beim Kochen Glas angreift, was in der Kälte n geschieht.

530. Silicium und Chlor geben mehrere Verbindungen, deren w tigste, das

Siliciumchlorid $SiCl_4$ (*Siliciumtetrachlorid*) durch directe Vereinigung Elemente erhalten werden kann. Bequemer stellt man es dar, indem *Chlorgas* auf ein Gemenge von *Siliciumdioxyd* und *Kohle* einwirken l welches in einer zum Glühen erhitzten Röhre sich befindet. Weder die K für sich, noch Chlor für sich vermögen das Siliciumdioxyd zu zerse bei gleichzeitiger Einwirkung aber theilen sie sich in dessen Bestandthe

$$SiO_2 + 2C + 4Cl = 2CO + SiCl_4.$$

Man erhält demnach *Kohlenoxyd* und *Siliciumchlorid*, welch' letzteres in e gut abgekühlten Vorlage zur Flüssigkeit sich verdichtet.

Das Siliciumtetrachlorid ist eine schwere, farblose Flüssigkeit, welche bei 5 siedet (Dampfdichte = 85) und an der Luft heftig raucht. Mit Wasser zer es sich unter starker Erhitzung zu Salzsäure und gallertig sich abscheide Kieselsäure: $SiCl_4 + 4H_2O = SiO_4H_4 + 4HCl$. Dampfförmig über erhitzte talle geleitet, liefert es Chlormetall und freies Silicium (vergl. § 512).

Mit **Brom, Jod** gibt **Silicium** entsprechende Verbindungen von ähnli Eigenschaften. — Die Verbindungen mit den übrigen Metalloïden sind theils wenig bekannt, theils bieten sie für uns kein besonderes Interesse.

531. Dagegen verdient Erwähnung, dass das *Silicium* ähnlich wie der Kol stoff befähigt ist, in Gemeinschaft mit *Wasserstoff*, *Sauerstoff* u. s. w. noch Reihe complicirterer Verbindungen zu bilden, die sich nach Zusammenset und Eigenschaften den „organischen" Verbindungen des Kohlenstoffs verglei lassen.

Darstellung: Amorphes Bor lässt sich gewinnen, indem man *Bortrioxyd* (Borsäureanhydrid) mit *Kalium* oder Natrium erhitzt und die gleichzeitig gebildeten borsauren Salze durch Auslaugen mit Wasser entfernt.

Krystallisirtes Bor erhält man, nach Art des krystallisirten Siliciums, durch Auflösen der amorphen Modification in schmelzendem Aluminium. Oder man leitet die Dämpfe von *Borchlorid* BCl_3 über geschmolzenes *Aluminium*, wobei *Aluminiumchlorid* und freies *Bor* entstehen, welch' letzteres in unverändertem Aluminiummetall sich auflöst und beim Erstarren auskrystallisirt. Nach Auflösen der Metallmasse in Salzsäure bleiben die Borkrystalle zurück.

Verbindungen des Bors.

533. Bor und Sauerstoff geben nur 1 Verbindung, das

Bortrioxyd B_2O_3
(*Borsäureanhydrid*).

Dies säurebildende Oxyd entsteht bei der Verbrennung des Elements, wird aber weit einfacher erhalten, indem man *Borsäure* BO_3H_3 zum Glühen erhitzt:

$$2BO_3H_3 = B_2O_3 + 3H_2O.$$

Eigenschaften: Durchsichtige, glasartige Masse, welche in der Glühhitze zu einer zähen Flüssigkeit schmilzt und erst bei heftiger Weissgluth sich verflüchtigt. An der Luft wird das Bortrioxyd allmählig trübe und zerfällt schliesslich zu Pulver, indem es durch Aufnahme von Wasser in Borsäure übergeht. In Wasser löst es sich langsam auf, unter Bildung von

Borsäure BO_3H_3.

534. Darstellung: Reine Borsäure gewinnt man entweder durch einen Reinigungsprocess der natürlich vorkommenden, oder bequemer aus borsauren Salzen. Meist dient dazu das *borsaure Natrium*, welches unter dem Namen **Borax** im Handel sich findet. Versetzt man eine heiss bereitete Lösung von Borax mit *Salzsäure*, so entsteht *Chlornatrium* und *Borsäure*, welche als schwerlöslich beim Erkalten sich ausscheidet.

Eigenschaften: Die Borsäure bildet farblose, fettig anzufühlende Krystallblättchen, die in kaltem Wasser nur wenig, weit leichter in heissem sich lösen. Auch in Alkohol ist sie löslich. Die an sich kaum flüchtige Borsäure besitzt die merkwürdige Eigenschaft, beim Kochen ihrer Lösungen mit den Dämpfen des Lösungsmittels sich leicht zu verflüchtigen. Alkohol, welcher Borsäure gelöst enthält, brennt mit schön grüner Flamme. Die Borsäure schmeckt kaum sauer und röthet Lackmus nur schwach. Gelbes Curcumapapier wird durch Borsäure rothbraun gefärbt, eine Aenderung, welche sonst nur basische Stoffe zu Wege bringen. Die letztgenannten Eigenschaften dienen zur Erkennung der Borsäure.

Beim Erhitzen spaltet sich die Borsäure unter starkem Aufschäumen in Wasser und Borsäureanhydrid, das in Glühhitze zu einer klaren zähflüssigen Masse zusammenschmilzt (s. o.).

(Bei schwachem Erhitzen entsteht zunächst die Verbindung BO_2H, welche man *Metaborsäure* genannt hat).

[illegible]. Die Borsäure ist eine sehr schwache Säure, die bei [illegible] Temperatur durch die meisten anderen Säuren aus ihren Salzen [illegible] wird. In der Hitze dagegen vermag sie, ähnlich der Kieselsäure, [illegible] liche Salze zu zersetzen wegen der geringen Flüchtigkeit ihres [illegible] hydrats. Während geschmolzenes Borsäureanhydrid Glas [illegible] sowie auf einer Bildung borsaurer Salze, die im geschmolzenen [illegible] glasähnliches Ansehen besitzen und oft eigenthümlich gefärbt s[illegible]

Die borsauren Salze [illegible] eine complicirtere Zusammensetzung als man nach der [illegible] Zusammensetzung der Säure [illegible] man hat dies zu erklären gesucht durch die Annahme complicirterer [illegible] ähnlich den „Polysäuren" des Siliciums § 509. — Näheres über [illegible] folgt bei den Metallen.

509. Vorkommen; Gewinnung; Anwendung. In [illegible] nischen Gegenden, namentlich in Toscana und auf den Liparischen [illegible] entströmen der Erde zischend heiße Wasserdämpfe, Suffionen [illegible] nannt, welche freie Borsäure mit sich führen. Zuweilen setzen die[illegible] feste Borsäure in krystallinischer Form („Sassolin") ab. [illegible] dichten sie sich in zufälligen Vertiefungen der Erdoberfläche [illegible] Sümpfen (Lagunen), deren Wasser dann Borsäure gelöst enthält [illegible] durch Eindampfen gewonnen wird. In der Regel aber fängt man [illegible] ströme in künstlichen Bassins aus Mauerwerk auf, welche mit kalte[illegible] gefüllt werden. Sobald sich das Wasser eines solchen Bassins so [illegible] hat, dass die Dämpfe nicht mehr genügend sich condensiren, wird [illegible] andres, dieses geleerte Bassin abgelassen, dort von neuem dem [illegible] Dämpfen ausgesetzt u. s. f., bis man eine mit Borsäure [illegible] Lösung erhält. Diese wird dann in flachen Pfannen, wiederum [illegible] nutzung der Wärme jener Dämpfe, so weit concentrirt, dass nach [illegible] kalten die Borsäure auskrystallisirt. Das so gewonnene, noch unreine [illegible] kommt als rohe Borsäure in den Handel und dient hauptsächlich [illegible] reitung des Borax. — Borax und einige andre borsaure Salze find[illegible] auch fertig gebildet als Mineralie, wiewohl selten in grösserer Menge [illegible] geringen Gehalt an Borsäure oder borsauren Salzen [illegible]

und Chlor vereinigen sich direct zu *Borchlorid* BCl_3, einer dem Sili-
:id ähnlichen und in ähnlicher Weise zu gewinnenden Flüssigkeit. — Noch
:e Borverbindungen sind bekannt, ohne jedoch besonderes Interesse zu

---

Rückblick auf die Metalloïde.

. Nachdem wir im vorstehenden die zu der Klasse der Nichtmetalle n Stoffe ausführlicher kennen gelernt haben, sind wir im Stande, uns e Unterschiede und Aehnlichkeiten ein Urtheil zu bilden. Versuchen bisher betrachteten 16 Elemente nach ihren Aehnlichkeiten zu ordnen, gen wir ohne Schwierigkeit zu ziemlich bestimmten Gruppen engerer engehörigkeit.

Die 4 Elemente **Chlor, Brom, Jod, Fluor** zeigen soviel gemeinsames, n ihnen schon längst und mit Recht den gemeinsamen Namen der ne" (§ 242) gegeben hat. Die Aehnlichkeit dieser Elemente tritt den äusseren Eigenschaften, z. B. ihrem starken Geruche hervor. entweder bei gewöhnlicher Temperatur bereits gasförmig (*Chlor* und oder gehen doch (*Brom* und *Jod*) schon bei schwachem Erwärmen in zustand über. Ihre Dämpfe sind durchweg gefärbt*). — In che- r Hinsicht sind die Halogene durch ihre geringe Verwandtschaft zum ff und ihre sehr grosse zum Wasserstoff ausgezeichnet. Ihre Wasser- indungen sind sehr starke Säuren (Haloïdsäuren); mit den Metallen ver- sich diese Elemente direct und meist sehr begierig zu salzartigen ungen (Haloïdsalzen). Wie die Zusammensetzung der Haloïdsäuren nd alle diese Elemente einwerthig.

Kaum minder augenfällige Analogieen bieten **Schwefel, Selen** und Die Aehnlichkeit dieser Substanzen, die man als „Elemente der lgruppe" zusammenzufassen pflegt, treten (mehr als bei den Elementen in der Zusammensetzung und dem Verhalten ihrer Verbindungen her- ie genannten Elemente besitzen bedeutende Verwandtschaft zum Sauer- ringere zum Wasserstoff, sehr erhebliche aber wiederum zu den Metallen. asserstoffverbindungen besitzen den Charakter sehr schwacher Säuren; wefel-, Selen- und Tellurmetalle könnte man als Salze dieser Säuren n, wenn sie sonst salzähnliche Eigenschaften besässen (vergl. § 342). Elemente der Schwefelgruppe sind (gleich dem Sauerstoff) 2werthig.

Phosphor, Arsen, Antimon bilden ebenfalls eine natürliche Gruppe e des Phosphors"), so grosse Verschiedenheit diese Elemente auch auf ten Blick darbieten. Sie sind sämmtlich brennbar; ihre ganz ent- nd zusammengesetzten Oxyde (insbesondere die Pentoxyde) gehören zu tändigsten, und sind dadurch ausgezeichnet, dass sie mit den Bestand- des *Wassers* in mehreren Verhältnissen zusammentreten, also nicht ndern mehrere ganz verschiedene Säuren erzeugen können (§ 369, 410, Die Verwandtschaft zum Wasserstoff ist erheblich geringer und ebenso

---

*) Das Fluor ist im reinen Zustand noch nicht sicher bekannt, vergl. § 289.

die zu den meisten Metallen. Mit den Halogenen verbinden sie sich s begierig, selbst unter Feuererscheinung. Die Elemente der Phosphorgru sind 3werthig.

4) Die Elemente **Kohlenstoff** und **Silicium** geben, da beide 4wert sind, vielfach einander entsprechend zusammengesetzte Verbindungen. Au fehlt es nicht an gemeinsamen Eigenthümlichkeiten, wenn schon dieselb nicht so augenfällig sind, wie bei den Gliedern der vorigen Gruppen. Bei Elemente besitzen — in starker Hitze — die grösste Verwandtschaft z Sauerstoff; beide geben nur sehr schwache Säuren. Mit Wasserstoff, mit d Halogenen lassen sie sich weit schwieriger vereinigen, von gewissen Metal (Eisen z. B.) werden beide beim Schmelzen leicht aufgelöst. Der Kohlenst ist durch die ausserordentliche Mannigfaltigkeit seiner complicirter zusamm gesetzten („organischen") Verbindungen charakterisirt, und ähnliches beobach man, wenn schon in geringerem Grad, beim Silicium (§ 531).

Das **Bor**, nach äusseren Eigenschaften und in vielen seiner Verbindung dem Silicium sehr ähnlich, nimmt doch in sofern eine Ausnahmestellung e als die Verbindungen dieses 3werthigen Elements sich nach ganz ande Atomverhältnissen zusammensetzen.

540. Es erübrigen noch die Elemente *Wasserstoff*, *Sauerstoff*, *Stickst* Die Aehnlichkeit dieser drei farblosen Gase ist eine so äusserliche und fällige, dass Niemand daran denken wird, sie dieser einen gemeinsam Eigenschaft halber in eine Gruppe zusammenzustellen. Ihr sonstiges V halten ist so verschieden wie möglich:

Für den **Wasserstoff** fehlt es unter den übrigen Elementen an je Analogie; er nimmt eine Einzelstellung ein und nähert sich, wie sich d später ergeben wird, in gewisser Weise noch eher den Metallen als den Nic metallen.

Der **Sauerstoff** lässt sich in mancher Beziehung den Elementen Schwefelgruppe anreihen. Er besitzt die nämliche Werthigkeit und g

haltens den Gruppen der Nichtmetalle sich anschliessen. Eine ganz urfe Grenze der beiden Klassen kann, wie dies schon früher betont, kaum ogen werden.

B. Metalle.

Allgemeines.

541. Zu den Metallen zählen wir folgende Elemente

a) von allgemeiner bekannten:

Aluminium	*Chrom*	*Kupfer*	*Nickel*	*Uran*
Baryum	*Eisen*	*Magnesium*	*Platin*	*Wismuth*
Blei	*Gold*	*Mangan*	*Quecksilber*	*Wolfram*
Cadmium	*Kalium*	*Molybdän*	*Silber*	*Zink*
Calcium	*Kobalt*	*Natrium*	*Strontium*	*Zinn*

b) von wenigen bekannten und seltnen:

Beryllium	*Gallium*	*Niobium*	*Ruthenium*	*Vanadin*
Cäsium	*Indium*	*Osmium*	*Tantal*	*Yttrium*
Cerium	*Iridium*	*Palladium*	*Thallium*	*Zirconium.*
Didym	*Lanthan*	*Rhodium*	*Thorium*	
Erbium	*Lithium*	*Rubidium*	*Titan*	

Erst in neuester Zeit entdeckt, beziehungsweise ihrer Existenz nach noch felhaft sind die — jedenfalls höchst seltenen — Metalle: *Davyum*, *Decipium*, *cegium*, *Philippium*, *Scandium* und *Terbium*.

Ueber die den Metallen gemeinsamen äusseren Merkmale ist schon im meinen Theil das wichtigste mitgetheilt worden (§ 38). Auch in chemier Hinsicht lässt sich von den Metallen aussagen, dass sie ungeachtet r weit grösseren Zahl und bei aller Mannigfaltigkeit ihrer Eigenschaften mehr des gemeinsamen bieten, wie dies bei den Metalloïden der Fall. st daher thunlich, der Betrachtung der einzelnen Metalle einige Bemergen über ihr allgemeines Verhalten vorauszuschicken.

Verhalten der Metalle gegen Metalloïde.

542. Metalle und Sauerstoff. Die Metalle lassen sich sämmtlich, und ihrer Mehrzahl nach unmittelbar mit Sauerstoff vereinigen. Einige iren sich schon bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft, andere erst Erhitzen; noch andere endlich können überhaupt nicht direct, sondern auf Umwegen in Sauerstoffverbindungen übergeführt werden.

Als Mass ihrer Oxydirbarkeit lässt sich zweckmässig das *Wasser* beiten. Während einige Metalle (wir erinnern an *Natrium*, § 129[c]) das ser, wo sie es treffen, energisch zersetzen, um sich dessen Sauerstoff eignen, geschieht dies bei andern nur langsam, z. B. bei längerem Liegen

an feuchter Luft („Rosten" des *Eisens*); rascher meist in der Glül
(§ 129^d). Einige Metalle (*Silber* und *Gold* z. B.) zersetzen das Wasser
keinen Verhältnissen. — Umgekehrt kann, wie wir aus § 134^3 w
Metalloxyden durch Erhitzen in Wasserstoffgas der Sauerstoff — unter Bil
von *Wasser* — wieder entzogen werden. Begreiflicherweise werden h
die schwerst oxydirbaren Metalle am leichtesten reducirt, die leicht o:
baren schwieriger oder auch gar nicht.

543. Die meisten Metalle geben mehrere Oxydationsstufen. — Die M
oxyde sind grösstentheils basischer, zuweilen (namentlich in den h
Stufen) säurebildender Natur; daneben kennt man auch indifferente (
(Vergl. § 101.)

Aus Metalloxyden plus Wasser gehen die Metallhydroxyde h
Diese sind in der Regel entschiedene Basen, nicht selten entschiedene Sä
doch giebt es auch gleichsam Mitteldinge von beiden, d. h. solche Hydr
die bald als Säure, bald als Basis auftreten können, je nachdem sich
eine stärkere Basis oder eine stärkere Säure gegenüber befindet.*)

544. Da ein und demselben Metall sowohl basische als säurebil
Oxyde (und zuweilen sogar mehrere von jeder Art) angehören können,
ersichtlich, dass die Zahl der existirenden Sauerstoffsalze eine sel
deutende sein muss, doch mag gleich bemerkt sein, dass keinesweg
Säuren mit allen Basen Salze zu bilden vermögen. (Sehr schwache S
und sehr schwache Basen pflegen nicht auf einander zu wirken.)

Viele Salze lassen sich auch durch Auflösen des Metalles in d
treffenden Säure darstellen, einige Metalle werden indess selbst vo
kräftigsten Säuren nicht angegriffen. Die Auflösung der Metalle in S
geht in der Regel unter Verdrängung des *Wasserstoffs* vor sich; zu
wird aber dies Gas nicht frei, sondern bewirkt tiefergehende Zersetzung
duction eines Theiles der Säure (vergl §§ 184; 327).

[redacted]

h schwefelsauren Salzen durch reducirende Mittel (Glühen mit Kohle Vasserstoffgas) oft Sauerstoff entziehen und dadurch Schwefelmetalle*)

n und **Tellur** wirken auf die Metalle ganz ähnlich wie Schwefel, jedoch gel viel weniger energisch.

Die **Halogene**: *Chlor*, *Brom* u. s. w. erzeugen mit allen Metallen ngen, und zwar geht meistens schon bei gewöhnlicher Temperatur inigung vor sich. Insbesondere das Chlor wirkt oft so energisch, re Verbrennungserscheinungen eintreten (§ 223). Die Halogenmetalle auch häufig (jedoch nicht immer) durch Einwirkung der Metalle ogenwasserstoffe und sind daher gleichbedeutend mit Salzen der uren (§ 242). Da die betreffenden Verbindungen (Haloïdsalze) — wässriger Lösung — fast in jeder Hinsicht das Verhalten der fsalze theilen, so sollen sie in der Folge neben den übrigen Salzen delt werden. — Viele Halogenmetalle lassen sich, gleich den Oxyden, asserstoffgas zu Metall reduciren (§ 235[c]).

Phosphor, Arsen, Antimon lassen sich mit den meisten Metallen ectes Zusammenschmelzen vereinigen; Verbindungen von constantem Ver- sind aber nur wenige bekannt. Solche von Arsen und Antimon finden ist in gleichzeitiger Verbindung mit Schwefelmetall) nicht selten im ich.

lenstoff und **Silicium** werden von schmelzenden Metallen nach wechseln- hältnissen (meist aber nur in geringer Menge) aufgelöst. Die so ge- Produkte zeigen noch ganz metallisches Ansehen und erinnern in ihrem mehr an die Gemische der Metalle unter sich (s. Legirungen), als an e chemische Verbindungen. — Aehnliches gilt von dem **Bor**.

kstoffmetalle konnten bis jetzt nur vereinzelte dargestellt werden, ob- ige wenige Metalle sich durch die Fähigkeit auszeichnen, in hoher Tem- Stickstoff direct aufzunehmen. — Mit **Wasserstoff** scheinen die Metalle chemische Verbindungen überhaupt nicht einzugehen. Einzelne Metalle n, *Kupfer*) sind jedoch unter gewissen Bedingungen im Stande, Wasser- zu absorbiren und hartnäckig festzuhalten.

Verhalten der Metalle untereinander.

. Legirungen. Die Verwandtschaft der Metalle unter einander ist hr gering. Der Regel nach lassen sich zwei oder mehrere Metalle igem Verhältniss zusammenschmelzen. Die dadurch erhaltenen Pro- erden Legirungen genannt und pflegen bezüglich ihrer Eigen- zwischen denen der einzelnen Bestandtheile die Mitte zu halten. an wahren chemischen Verbindungen gewohnt ist, dass sie von denen estandtheile ganz abweichende Eigenschaften besitzen, so werden rungen in der Regel als blosse Metallgemische betrachtet.

eilen treten jedoch Erscheinungen ein, welche auf eine wirkliche chemische schliessen lassen: die Vereinigung mancher Metalle ist von Temperatur- begleitet, und aus gewissen Metallmischungen lassen sich krystallisirbare en von constanter Zusammensetzung gewinnen. Wahrscheinlich enthalten ten Legirungen wirkliche (wenn auch lose) Metallverbindungen innig t mit einem Ueberschuss des einen oder des anderen Bestandtheils.

Nur in seltnern Fällen erfahren Schwefelmetalle durch Wasserstoff völlige n zu Metall unter Bildung von *Schwefelwasserstoff* (§ 339[b]).

Fast alle Legirungen zeigen das Verhalten, dass ihr Schmelzpunkt wei tiefer liegt, als die Schmelzpunkte der einzelnen Bestandtheile.

550. Mit dem einzig flüssigen Metalle, dem *Quecksilber* legiren sich die übrigen (mit sehr wenig Ausnahmen) schon bei gewöhnlicher Temperatur, rascher noch beim Erwärmen. Die Legirungen des Quecksilbers führen den Namen Amalgame. In viel Quecksilber lösen sich die Metalle gerade auf, bei geringerem Quecksilbergehalt sind die Amalgame dickflüssig, brei oder butterartig, bei noch geringerem bilden sich starre und dann meist sehr spröde und brüchige Massen, die übrigens oftmals schön krystallisiren.

Da die Legirungen oft praktisch werthvolle Eigenschaften besitzen, so finden sie in vielen Fällen statt der reinen Metalle Verwendung; es mag hier einstweilen der Hinweis auf Messing, Bronze und ähnliche Dinge unserer täglichen Umgebung genügen.

Vorkommen und Gewinnung der Metalle.

551. Unter den zahlreichen metallischen Elementen finden sich solche von allgemeinster Verbreitung (*Eisen*, *Aluminium*, *Natrium* etc.) und anderseits auch höchst seltene. Manche kommen im freien („gediegenen") Zustande vor, andere nur in Form chemischer Verbindungen. Die grosse Mehrzahl derselben findet sich ausschliesslich im Mineralreich vertreten, doch gehen vielfach Metallverbindungen auch in die Organe der Thiere und Pflanzen über.

Minerale, welche zur Gewinnung von Metallen geeignet sind, führen den Namen **Erze.** Die am meisten benutzten Erze sind Sauerstoff- und Schwefelmetalle, in vielen Fällen auch Salze. Aus ihren Oxyden können fast alle Metalle durch Reduction mittelst *Wasserstoff* oder — was im Grossen die

d umgekehrt. Dazu kommt noch, dass wegen allmähliger Uebergänge der genschaften häufig ein Zweifel verbleibt, ob man ein bestimmtes Metall der en oder einer andern Gruppe zuweisen soll.

Die oftmals versuchte Anordnung der Metalle nach ihrer Werthigkeit — ch wenn diese in allen Fällen mit genügender Sicherheit feststände — begnet dem Uebelstand, dass dadurch sehr ähnliche Elemente oft weit ausnander gerissen werden; die Gruppirung nach lediglich äusseren Merkmalen gegen trägt ihrem chemischen Verhalten nicht hinlänglich Rechnung. Ist mnach eine allen Anforderungen genügende Eintheilung überhaupt wohl icht durchführbar, so erscheint es am besten, wenn wir, älteren und praktisch währten Beispielen folgend, hier ein gemischtes Eintheilungsprincip beibeelten, welches theils äussere Merkmale, theils chemische Eigenschaften beksichtigt und dem Gesammtcharakter jedes einzelnen Elements nach glichkeit Rechnung zu tragen sucht. — Danach unterscheiden wir:

I. Leichte Metalle, deren spec. Gewicht geringer als 5. — Hierunter ie Gruppen:

1) Metalle der Alkalien
2) Metalle der alkalischen Erden
3) Metalle der eigentlichen Erden

II. Schwere Metalle, deren spec. Gewicht grösser als 5. — Darunter:

4) Unedle Schwermetalle
5) Edle Schwermetalle.

Da die Gründe dieser Eintheilung erst aus dem Verhalten der einzelnen Metalle klarer ersichtlich zu machen sind, so sollen die Merkmale der verschiedenen Gruppen nachher erörtert werden.

I. Leichte Metalle.

1) Metalle der Alkalien.

17. Kalium

K = 39.

553. Eigenschaften: Silberweisses, stark glänzendes Metall, bei geöhnlicher Temperatur weich wie Wachs und leicht zu schneiden, in der älte hart und spröde. Spec. Gew. 0,86. Schmilzt bei 62° C. und destillirt der Rothgluth; der Dampf ist grünlich gefärbt.

Das Kalium zeichnet sich durch ausnehmend grosse Verwandtschaft zum *uerstoff* aus. Der schön metallische Glanz seiner frischen Schnittfläche erschwindet an der Luft nach wenig Augenblicken, in Folge der Bildung ner Oxydschicht. In verhältnissmässig kurzer Zeit schreitet die Oxydation urch die ganze Masse fort. An der Luft erhitzt, entzündet sich das Metall d verbrennt mit schön violetter Flamme zu Kaliumhyperoxyd.

554. Die meisten Sauerstoffverbindungen werden durch Kalium zersetzt;

in besonders energischer Weise das *Wasser*. **Versuch: Auf Wasser** g-
worfen, entzündet sich ein Stückchen Kalium augenblicklich und verbren
mit drehender Bewegung umherschwimmend, mit lebhaftem Glanz. Die Oxydati
des Kaliums auf Kosten des in dem Wasser enthaltenen Sauerstoffs ge
nämlich mit solcher Lebhaftigkeit und Hitzeentwicklung vor sich, dass d
freiwerdende Wasserstoff sich entzündet; die violettrothe Färbung der Flam
rührt von gleichzeitig verbrennenden Kaliumdämpfen her. Das bei dem Vo
gang gebildete *Kaliumhydroxyd* löst sich in dem überschüssigen Wasser a
und ertheilt ihm stark basische Eigenschaften:

$$H_2O + K = KHO + H.$$

Da bei dem Versuch oft Theilchen des brennenden Metalles umhergeschleud werden, so ist es rathsam, ein tiefes Gefäss (etwa ein Becherglas) zu benutz welches mit einer Glasscheibe lose bedeckt wird.

Den Oxyden von Kohlenstoff, Silicium, Bor u. s. w. kann durch erhitzt Kalium leicht sämmtlicher Sauerstoff entzogen werden (vergl. §§ 450; 51 532); das Kalium ist eines der allerkräftigsten Reductionsmittel. — In s starker Hitze sind indess einige Elemente (namentlich Eisen und Ko s. unten) befähigt, die Sauerstoffverbindungen des Kaliums zu zersetzen u dieses Metall abzuscheiden.

Ausser zum Sauerstoff besitzt das Kalium vorherrschende Verwandtsch zu den Haloïden und zum *Schwefel*, seine Vereinigung mit den betreffend Elementen ist meistens von Feuererscheinung begleitet.

Aus leicht ersichtlichen Gründen ist das Kalium mit grosser Vorsicht z handhaben; bei seiner Aufbewahrung sind sauerstoffhaltige Substanzen sor fältig fern zu halten. Man verwahrt es entweder in zugeschmolzenen G fässen oder bedeckt es mit einer Schicht *Petroleum*. (Das Petroleum enthä keinen Sauerstoff, sondern nur Kohlenstoff und Wasserstoff.)

555. Vorkommen. Seiner leichten Veränderlichkeit halber kann fre Kalium in der Natur nicht bestehen; dagegen treffen wir Verbindungen die

in einer eisernen Retorte erhitzt und das überdestillirende Metall in ıden Vorlagen verdichtet werden. Letztere werden, um Oxydation zu :en, mit Petroleum gefüllt.

Verbindungen des Kaliums.

56. **Kalium und Sauerstoff** geben die Verbindungsstufen *Kaliumoxyd* ınd *Kaliumhyperoxyd* KO_2.

.etzteres, bei der Verbrennung des Metalles in trockner Luft entstehend, ist ·enig beständige Verbindung, welche wie die meisten Hyperoxyde leicht unter ıtoffabgabe zerfällt. — Wichtiger ist das

Kaliumoxyd K_2O

(*Kali*).

ie Verbindung ist ganz rein nur schwer zu erhalten, da dies stark he Oxyd mit grösster Begierde *Wasser* anzieht und in *Kaliumhydroxyd* ıht:

$$K_2O + H_2O = 2KHO.$$

an gewinnt das Kaliumoxyd, wenn man dünne Scheiben des Metalls an trockner Luft einige Zeit liegen lässt; oder auch durch Zusammenschmelzen *ılium* und *Kaliumhydroxyd* in dem Verhältniss der Gleichung: KHO + K = - H.

as Kaliumoxyd ist eine grauweisse Masse, in hoher Temperatur schmelzbar hwer sich verflüchtigend. In Berührung mit Wasser verwandelt es sich Feuererscheinung in Kaliumhydroxyd.

Kaliumhydroxyd KHO

(*Aetzkali, caustisches Kali, Kalihydrat*).

57. Darstellung: Entsteht bei der Oxydation des Metalles an feuchter ›der durch Wasser, wird aber praktisch stets dargestellt durch Zer- ; von Kaliumsalzen.

ı Aus *kohlensaurem Kalium* mittelst *Calciumhydroxyd*. — Versuch: Lösung des letzteren (Kalkwasser) gibt mit kohlensaurem Kalium :h einen weissen Niederschlag von unlöslichem kohlensaurem Calcium, ıd Kaliumhydroxyd in Lösung verbleibt:

$$\underset{\text{kohlensaures Kalium}}{CO_3K_2} + \underset{\text{Calciumhydroxyd}}{CaH_2O_2} = \underset{\text{kohlensaures Calcium}}{CO_3Ca} + \underset{\text{Kaliumhydroxyd.}}{2KHO}$$

tatt klaren Kalkwassers (welches nur wenig des schwerlöslichen Calcium- ɩydes enthält und daher nur sehr verdünnte Lösungen von Kalium- ɩyd erzielen lässt) benutzt man vortheilhafter die sogen. Kalkmilch, ıit Wasser zu einer rahmartigen Flüssigkeit aufgeschlämmtes Calcium- ɩyd. Man löst das kohlensaure Kalium in der 10fachen Menge Wasser rhitzt (in einem eisernen oder silbernen Kessel) zum Sieden und fügt ilch in kleinen Portionen hinzu, so lange bis ein filtrirtes Pröbchen lüssigkeit mit Salzsäure nicht mehr aufbraust (andernfalls wäre noch ›etztes kohlensaures Kalium vorhanden und daher mit dem Kalkzusatz fahren). Die durch Absitzen des kohlensauren Calciums geklärte gkeit, in welcher das Kaliumhydroxyd gelöst sich befindet, heisst Kali-

lauge oder Aetzlauge. Beim Abdampfen derselben verbleibt die Verbindu im festen Zustand als eine weisse, salzähnliche Masse, welche in stärke Hitze schmilzt und nach dem Erkalten zu harten, weissen Stücken (Aetzstei erstarrt. Meist wird das geschmolzene Aetzkali in Form kleiner Stang gegossen.

Das Aetzkali des Handels wird aus meist nicht ganz reinem kohlensaur Kalium (der sogen. Pottasche) gewonnen und enthält daher schwefelsaure Sal Chlorkalium u. a. Verunreinigungen beigemengt. Diese lassen sich beinahe vo ständig abscheiden, wenn man das rohe Aetzkali in *Weingeist* löst und die filtri Flüssigkeit von neuem abdampft.

b) Das leichter rein zu beschaffende *schwefelsaure Kalium* gibt mit Bary wasser (gelöstem *Baryumhydroxyd*) unlösliches *schwefelsaures Baryum* als Nieder schlag und eine Lösung von *Kaliumhydroxyd*, welche beim Verdampfen ganz rein Aetzkali hinterlässt, wenn das Verhältniss der Materialien richtig bemessen war

c) Wenn man *salpetersaures Kalium* mit *Kupfer*spänen zusammen glüht, bildet sich, unter Freiwerden des Stickstoffs, ein Gemenge von Kupferoxyd u Kaliumoxyd. Auf Zusatz von Wasser löst sich das letztere zu Kaliumhydroxy auf, während das Kupferoxyd unlöslich zurückbleibt.

558. Eigenschaften: Das Kaliumhydroxyd ist eine weisse, krysta linische Substanz von 2,1 spec. Gew., ziemlich leicht schmelzbar, in stark Glühhitze unzersetzt flüchtig. In Wasser unter Erhitzung äusserst leic löslich (Kalilauge, Aetzlauge), schon an der Luft rasch feucht werdend u schliesslich vollständig zerfliessend; in Folge gleichzeitiger Anziehung vo Kohlendioxyd entsteht hierbei *kohlensaures Kalium*. Das Kaliumhydroxy besitzt einen höchst ätzenden Geschmack, löst und zerstört die meiste organischen Substanzen (Kork, Papier, Haut, Fleisch, Fett u. s. w.). Di wässrige Lösung und mehr noch das schmelzende Kaliumhydroxyd greift i der Hitze Glas, Porzellan und die meisten Metalle stark an (selbst Platin nicht aber Gold und Silber).

559. Das Kaliumhydroxyd ist von allen bekannten Basen die kräftigste

Einfach-Schwefelkalium, Kaliummonosulfid K_2S.

ungsweise: a) Die Verbindung kann direct aus den Elementen errden, was freilich nicht der übliche Weg ihrer Darstellung.

hwefelsaures Kalium (SO_4K_2) wird durch kräftige Reductionsmittel, h durch *Kohle* oder *Wasserstoff* in der Glühhitze reducirt zu *Schwefel-* mäss den Gleichungen:

$$_2 + 4C = 4CO + K_2S \text{ und } SO_4K_2 + 8H = 4H_2O + K_2S.$$

enn man eine Lösung von *Kaliumhydrosulfid* (s. u.) mit einer gleich ım enthaltenden Quantität *Kaliumhydroxyd* (Kalilauge) vermischt, so h *Wasser* und *Schwefelkalium*:

$$KHS + KHO = H_2O + K_2S.$$

kann durch Verdunsten der Lösung in festem Zustand gewonnen

nschaften: Das Einfach-Schwefelkalium ist eine rothe, krystallinische tze unzersetzt schmelzende Masse. Es ist an der Luft zerfliesslich, löst in Wasser zu einer farblosen Flüssigkeit und krystallisirt daraus beim n in farblosen, krystallwasserhaltigen Prismen von der Zusammensetzung H_2O. — In wässriger Lösung nimmt es rasch Sauerstoff aus der Luft sich gelb und zersetzt sich zuletzt vollständig (zu *Kaliumhydroxyd* und *fligsaurem Kalium*).

Das seiner Zusammensetzung nach dem Kaliumoxyd entsprechende chwefelkalium ist ein ausgeprägt **basisches** Sulfid: durch Aufnahme ente des Schwefelwasserstoffs liefert es die Sulfobasis

mhydrosulfid KHS. Dasselbe entsteht daher, wenn man in eine on *Schwefelkalium* (bis zur Sättigung) *Schwefelwasserstoff* einleitet: $K_2S = 2KHS$. — Sättigt man Kalilauge mit Schwefelwasserstoff, ıt die nämliche Verbindung nach der Gleichung $KHO + H_2S = H_2O$.

nschaften: Bildet, durch Verdunsten der Lösung erhalten, farbstalle (Rhomboëder, von der Zusammensetzung $2KHS + H_2O$), der Hitze Krystallwasser verlieren und die wasserfreie Verbindung iche Masse hinterlassen. In Wasser sehr leicht löslich. — Das drosulfid besitzt alle Eigenschaften einer starken Basis, bläut Lackt ätzend und ist sehr geneigt, mit Sulfosäuren (oder säurebildenden Sulfosalze zu erzeugen.

Lösung nimmt daher beispielsweise die Sulfide des *Arsens*, *Antimons*, *s* leicht auf, unter Bildung löslicher Sulfosalze und Freiwerden von *sserstoff*:

$$As_2S_3 + 6KHS = 2AsS_3K_3 + 3H_2S$$
$$Sb_2S_5 + 6KHS = 2SbS_4K_3 + 3H_2S$$
$$CS_2 + 2KHS = CS_3K_2 + H_2S.$$

die fertige Sulfobasis, so löst auch das basische Sulfid K_2S (Einfachalium) die erwähnten säurebildenden Sulfide, selbstverständlich ohne ng von Schwefelwasserstoff, indem jetzt beiderlei Sulfide sich direct zu a vereinigen (vergl. §§ 419. 436).

Durch Sauerstoff- und Haloïdsäuren werden Kaliumsulfid wie Kaliumhydrosulfid sehr leicht zersetzt, unter Bildung von Sauerstoff- oder Haloïdsalzen und Entwicklung von *Schwefelwasserstoff*:

$$K_2S + SO_4H_2 = SO_4K_2 + H_2S.$$

$$KHS + HCl = KCl + H_2S.$$

Langsam erfolgt eine solche Zersetzung selbst durch die schwache *Kohlensäure*, daher die genannten Verbindungen an der Luft einen Geruch nach *Schwefelwasserstoff* verbreiten. — Durch Aufnahme von Sauerstoff aus der Luft bildet sich zugleich unterschwefligsaures Salz (s. „unterschwefligs. Natrium").

Fünffach-Schwefelkalium K_2S_5
(*Kaliumpentasulfid*).

562. Entsteht, wenn man *Einfach-Schwefelkalium* mit viel *Schwefel* vermischt und bis zur Verflüchtigung des überschüssigen Schwefels erhitzt; oder wenn man in einer Lösung von Einfach-Schwefelkalium freien Schwefel bis zur Sättigung auflöst. — Die sogen. Schwefelleber der Apotheken, zu Schwefelbädern häufig benutzt, ist ein Gemenge von *Fünffach-Schwefelkalium* und *schwefelsaurem Kalium* und wird durch Zusammenschmelzen von *kohlensaurem Kalium* mit *Schwefel* gewonnen.

Das Fünffach-Schwefelkalium ist eine gelbbraune (leberfarbene) Masse, in Wasser mit gelber Farbe leicht löslich. — Aehnlich wie Einfach-Schwefelkalium wird auch das Pentasulfid auf Zusatz von Säuren zersetzt, mit dem Unterschiede jedoch, dass nur $^1/_5$ des vorhandenen Schwefels als *Schwefelwasserstoff* entweicht, während der Rest in freiem Zustand, in Form eines feinpulverigen weissen Niederschlages, als sogen. Schwefelmilch (§ [illegible]) abgeschieden wird:

$$K_2S_5 + 2HCl = 2KCl + H_2S + 4S.$$

563. Die Verbindungen K_2S_2; K_2S_3; K_2S_4, welche nebst dem Fünffach-Schwefelkalium den gemeinsamen Namen **Polysulfide** führen, zeigen ähnliche

d) Noch verschiedene andere Kaliumverbindungen werden durch Salzsäure nter Bildung von Chlorkalium zersetzt, so z. B. die Kaliumsulfide (§ 561).

e) Beim Einleiten von *Chlorgas* in *Kalilauge* bildet sich Chlorkalium eben chlorsaurem, resp. unterchlorigsaurem Kalium (§§ 253; 262).

f) *Chlorsaures Kalium* zerfällt beim Erhitzen in Sauerstoffgas und zurückleibendes Chlorkalium (§§ 105[4]; 254).

Alle die obigen Darstellungsmethoden haben hauptsächlich nur wissenhaftliches Interesse, da man die Verbindung in der Natur fertig vorfindet nd sie bei verschiedenen technischen Operationen nebenbei in Menge ewinnt.

Eigenschaften: Das Chlorkalium krystallisirt wasserfrei in farblosen Vürfeln, besitzt einen kochsalzähnlichen Geschmack, ist in der Hitze schmelzar und bei starkem Glühen unzersetzt flüchtig. In Wasser löst es sich icht und erzeugt dabei (da es kein Krystallwasser aufnimmt, § 140) beächtliche Abkühlung.

566. Vorkommen: Chlorkalium findet sich in ansehnlicher Menge theils in (als „Sylvin"), oder häufiger in Verbindung mit anderen Metallchloriden . B. als *Kalium-Magnesiumchlorid* = „Carnallit") im Mineralreich vor und war besonders reichlich zu Stassfurt in der Provinz Sachsen. Die genannten Minerale machen wesentliche Bestandtheile der oberen Schichten ogen. „Abraumsalze") des daselbst befindlichen Kochsalzlagers aus. Auch nst trifft man Chlorkalium als häufigen, wiewohl der Menge nach meist ntergeordneten Begleiter des Chlornatriums: so im Meerwasser und in vielen ineralquellen. — Es bildet einen Bestandtheil fast aller Pflanzenaschen und ndet sich auch im thierischen Körper.

Verwendung: Das Chlorkalium dient in der Medicin, in den Gewerben hauptsächlich zur Bereitung von Alaun und Kalisalpeter) und neuerdings äufig zu Düngungszwecken (s. w. u. „Bedeutung der Kaliumverbindungen").

567. ***Jodkalium*** KJ bildet sich unter ganz entsprechenden Bedingungen e Chlorkalium. — Die gebräuchlichte Art der Darstellung ist folgende. an löst *Jod* in *Kalilauge* und erhält dadurch ein Gemenge von *Jodkalium* und *dsaurem* Kalium; dampft man die Flüssigkeit ein und glüht den Rückstand linde (zweckmässig unter Zusatz von Holzkohle), so wird auch das jodure Salz in Jodkalium umgewandelt.

Eigenschaften: Die Verbindung krystallisirt ohne Wasser in grossen eissen Würfeln, ist ziemlich leicht schmelzbar und flüchtig und sehr leicht slich in Wasser. Die Lösung nimmt freies Jod in reichlicher Menge und nter Braunfärbung auf. — Das Jodkalium ist leicht zersetzbar: *Chlor, Brom, lpetrige Säure, Ozon* u. s. w. machen *Jod* daraus frei (vergl. § 285).

Reines Jodkalium kommt in der Natur nicht vor; es findet sich in geringer enge im Meerwasser und in einigen Mineralquellen und bildet einen Beandtheil gewisser Seepflanzen (§ 281). — Jodkalium dient in der Photoaphie und als wichtiges Arzneimittel.

Bromkalium KBr ist der vorigen Verbindung äusserlich zum Verwechseln nlich, wird auf entsprechende Weise dargestellt und zu photographischen und edicinischen Zwecken benutzt. Man trifft es in kleinen Mengen im Meerwasser, einigen Mineralquellen und Salzsoolen, namentlich in der von Kreuznach.

Fluorkalium KFl wird durch Auflösen von Kaliumhydroxyd oder kohlensaurem Kalium in wässriger Flusssäure erhalten und bildet farblose, leicht zerfliessliche Würfel. Die Lösung greift Glas an. — *Kieselfluorkalium* $SiFl_4$, 2KFl, eine der wenigen im Wasser unlöslichen Verbindungen des Kaliums, entsteht als gelatinöser Niederschlag, wenn man die Auflösung irgend eines Kaliumsalzes mit Kieselfluorwasserstoffsäure (§ 529) versetzt.

568. *Cyankalium* KCy (= KCN). Wird völlig rein am leichtesten erhalten, indem man eine Auflösung von Aetzkali in starkem Weingeist mit Dämpfen von Blausäure sättigt, wobei es sich in Krystallen abscheidet. — Ein nicht ganz reines, aber für die meisten Verwendungen gleichwohl geeignetes Cyankalium erhält man durch Glühen des *Blutlaugensalzes* (s. bei „Eisen"). — Eigenschaften: Das Cyankalium bildet farblose Würfel oder eine weisse undurchsichtige Masse, ist leicht schmelzbar und sehr löslich in Wasser, schwierig in Weingeist. Es bläut gerötheten Lackmus, wird an der Luft schnell feucht und riecht dabei stark nach Blausäure, da solche schon durch die Kohlensäure der Luft allmählig ausgetrieben wird. Die wässrige Lösung zersetzt sich sehr bald unter Bildung complicirterer Substanzen. An der Luft erhitzt, oxydirt sich das Cyankalium allmählig zu *cyansaurem Kalium* (§ 506); rascher geschieht dies beim Zusammenschmelzen mit gewissen Metalloxyden, die alsdann zu Metall reducirt werden. Als Reductionsmittel für Metalle wird daher Cyankalium nicht selten benutzt; wichtiger aber ist seine Anwendung in der Photographie und zur Versilberung und Vergoldung auf galvanischem Wege. — Da das Cyankalium sich leicht zersetzt und *Blausäure* entwickelt, so wirkt es kaum minder giftig als diese.

2. Sauerstoffsalze des Kaliums.

569. Die sauerstoffhaltigen Kaliumsalze sind zu betrachten als „Sauerstoffsäuren", in denen der Wasserstoff vollständig oder zum Theil durch Kalium ersetzt ist. Andererseits aber können (nach §§ 100; 380) die Sauerstoffsalze auch aufgefasst werden als Doppelverbindungen basischer und säure-

indem man Kohlendioxydgas durch Kalilauge (oder auch durch festes iumhydroxyd) absorbiren lässt (§ 453[b]):

$$CO_2 + 2KHO = CO_3K_2 + H_2O.$$

c) Einfacher und wohlfeiler erhält man diese wichtige Verbindung durch hen der Kaliumsalze gewisser organischer Säuren, so namentlich des *lsauren* und *weinsauren Kaliums*, welche in vielen Pflanzen fertig gebildet halten sind und daraus im reinen Zustand gewonnen werden können. Das *lsaure Kalium* z. B., dem die Zusammensetzung $C_2O_4K_2$ zukommt, zerfällt n Glühen in *Kohlenoxyd* (§ 465[d]) und *kohlensaures Kalium*, gemäss der ichung:

$$C_2O_4K_2 = CO + CO_3K_2.$$

Aehnlich, wenn auch nicht ganz in so einfacher Weise zersetzen sich in Hitze die Salze noch anderer organischer Säuren und da derartige iumsalze im Pflanzenreich sehr allgemein verbreitet sind, so erklärt es ı, dass man in den Aschen der Pflanzen fast immer kohlensaures Kalium rifft und solches aus der Asche gewinnen kann (s. unten).

Eigenschaften: Das kohlensaure Kalium ist ein weisses, an der Luft liessliches Pulver. Es ist in Wasser äusserst leicht löslich und schwierig stallisirbar (in monoklinen Säulen von der Zusammensetzung $2CO_3K_2 +$ $_3O$). Es besitzt einen ätzenden Geschmack, stark basische Reaction 54) und löst, wenn auch weniger energisch als Aetzkali, organische stanzen wie Fett (daher auch Schmutzflecke) u. s. w. auf. Das Salz nilzt in der Glühhitze und verflüchtigt sich bei sehr hoher Temperatur ıe Zersetzung.

571. Pottasche nennt man das unreine kohlensaure Kalium, wie es Pflanzenasche im Grossen gewonnen wird. Die Pflanzenaschen sind hselnde Gemenge löslicher und unlöslicher Salze und anderweitiger minescher Stoffe, welche, ursprünglich dem Boden entstammend, theils als he in der Pflanze enthalten waren, theils (wie eben das kohlensaure ium) erst unter dem Einfluss der Hitze sich bildeten. Beim Auslaugen Asche mit Wasser bleiben die unlöslichen Bestandtheile zurück, die lösen — also insbesondere kohlensaures Kalium — daneben aber auch refelsaures, kieselsaures Kalium und Chlorkalium, auch Natriumsalze etc. en in Lösung und können durch Verdunsten des Wassers und Glühen des kstandes als eine weisse Salzmasse gewonnen werden. Da man diese ration in eisernen Töpfen vorzunehmen pflegte, erklärt sich der alte ıe „Pottasche". — Die rohe Pottasche enthält demnach (neben *kohlenem Kalium* als wesentlichen Bestandtheil) wechselnde Mengen von *schwefelem Kalium*, *kieselsaurem Kalium* und *Chlorkalium* und in geringer Menge ı andere Stoffe. (Durch einen kleinen Gehalt an Eisen oder Mangan ist nicht selten röthlich oder bläulich gefärbt.) Da diese fremden Beimengen weniger leicht löslich sind, als das kohlensaure Kalium, so kann man durch Auslaugen mit wenig kaltem Wasser grösstentheils abscheiden und h erneuetes Eindampfen der Lösung gereinigte Pottasche gewinnen.

Da der Werth der käuflichen Pottasche von ihrem Gehalt an kohlensaurem um abhängt, so ist es häufig von Wichtigkeit, diesen auf einfache Weise tteln zu können — näheres hierüber folgt in dem Kapitel „Alkalimetrie".

Früher war die Pflanzenasche das einzige Material, aus welchem man kohlensaures Kalium und überhaupt Kaliumverbindungen in grösserer Menge darzustellen wusste: daher der ältere Name „vegetabilisches Laugensalz“ zur Bezeichnung der Pottasche. — Selbstverständlich sind für die Gewinnung von Pottasche nur solche Pflanzen und Pflanzentheile geeignet, welche reich sind an Kaliumverbindungen organischer Säuren (s. oben). Eine an Pottasche ergiebige Asche liefern im allgemeinen die Blätter, Stengel und Wurzeln der Pflanzen, daher auch das Holz und namentlich die härteren Holzarten; wenig oder gar kein kohlensaures Kalium gibt die Asche der Samen. — Die Aschen der See- und Strandpflanzen enthalten nur wenig davon, wie von Kaliumverbindungen überhaupt: in ihnen überwiegen die Natriumsalze (s. kohlensaures Natrium).

Gegenwärtig erfolgt die Gewinnung natürlicher Pottasche nur noch in holzreichen Gegenden; sie hat ohnehin an Bedeutung verloren, seit man in Stassfurt und anderen Orten mächtige Lager von Kalisalzen (schwefelsaurem Kalium und Chlorkalium) entdeckt und gelernt hat, aus diesen Materialien kohlensaures Kalium künstlich zu erzeugen. Die Art dieser Fabrikation stimmt mit der der künstlichen Soda überein und soll daher beim kohlensauren Natrium betrachtet werden.

572. Das kohlensaure Kalium findet ausgedehnte Verwendung zur Darstellung chemisch und technisch wichtiger Präparate (Aetzkali, Kalisalpeter, chlorsaures und chromsaures Kalium etc.); sie dient bei der Fabrikation des Glases, der Seife u. s. w. — Für viele Zwecke kann übrigens die Pottasche durch die wohlfeilere Soda mit Vortheil ersetzt werden.

573. *Saures kohlensaures Kalium* CO_3KH (*Doppelt kohlensaures Kali, Kaliumbicarbonat*). Das normale Salz CO_3K_2 absorbirt in wässriger Lösung, oder noch leichter in schwach befeuchtetem Zustand, *Kohlendioxyd* in beträchtlicher Menge und geht dadurch in das saure Salz über: $CO_3K_2 + H_2O + CO_2 = 2CO_3KH$. Die Verbindung krystallisirt leicht (in monoklinen Säulen ohne Krystallwasser) und ist schwieriger als die vorige in Wasser löslich. Uebrigens verhält sie sich fast genau wie die entsprechend zusammengesetzte und häufiger benutzte Natriumverbindung (s. diese). — Kleine Mengen von Kaliumbicarbonat finden sich in den meisten natürlichen Gewässern und Bodenarten.

574. *Schwefelsaures Kalium (normales)* SO_4K_2 kann durch Neutralisation von Kalilauge, oder durch Zersetzung von kohlensaurem Kalium, Chlorkalium u. s. w. mittelst Schwefelsäure erhalten werden; wird übrigens meistens als

wird bei der Darstellung der Salpetersäure nebenbei gewonnen (§ 165). Weisse krystallinische Masse, in Wasser leicht löslich und von stark rer Reaction. Schmilzt bei 200°, gibt in stärkerer Hitze Wasser aus und erlässt die Verbindung SO_4K_2, SO_3 *), welche beim Glühen in normales wefelsaures Kalium und Schwefelsäureanhydrid zerfällt.

Schwefligsaures und *unterschwefligsaures Kalium* sind den entsprechend zusammen-tzten Natriumverbindungen (s. d.) ähnlich und kommen seltener als letztere Anwendung.

575. ***Salpetersaures Kalium*** NO_3K (*Kaliumnitrat*, *Kalisalpeter*, *gewöhn-r Salpeter*) kann im Kleinen dargestellt werden, indem man Kalilauge r Pottasche mit Salpetersäure neutralisirt und die Lösung zur Krystalli-on abdampft.

Für die Gewinnung im Grossen dienen die in der Natur sich erzeu-den salpetersauren Salze. Die Bedingungen, unter welchen solche ent-en, sind bereits (§ 177) erörtert worden. Kalisalpeter als solcher findet in grösserer Menge hauptsächlich nur in Ostindien („Indischer Salpeter"); der Regel liefern die Vorgänge der natürlichen Salpetererzeugung ein Ge-ge verschiedener Nitrate (salpeters. Kalium, Natrium, Calcium, Magnesium). kleinen Mengen bilden sich derartige Salze in jeder Ackererde; reichlicher tehen sie an Orten, wo *Ammoniak* oder ammoniakerzeugende Substanzen wesende Pflanzen- und Thierstoffe) mit den betreffenden Basen oder lensauren Salzen in grösseren Massen zusammentreffen. Dies ist z. B. Fall in Schutt- und Komposthaufen, an der (kalkhaltigen) Wandung von ställen und an ähnlich beschaffenen Orten.

Durch künstliche Anhäufung geeigneter Materialien lässt sich der natür-e Salpeterbildungsprocess so unterstützen, dass er die Gewinnung des eters im Grossen verlohnt. Die betreffenden Anlagen (Salpeterplantagen) ehen aus Erdhaufen, welche mit stickstoffhaltigen organischen Substanzen r Art thierischen und pflanzlichen Abfällen, Harn u. s. w.) und ferner basischen Stoffen oder kohlensauren Salzen (Kalk, Bauschutt, der Asche Brennmaterialien u. s. w.) reichlich untermischt und durch fleissiges chstechen und Umarbeiten der Luft möglichst zugänglich gemacht werden. ch öfteres Begiessen, am besten mit Harn oder Jauche, werden die fen mässig feucht erhalten, während dieselben andrerseits durch Schutz-er vor dem Auswaschen durch Regen geschützt sein müssen. Wenn Verlauf von Monaten oder Jahren die Salpeterbildung hinlänglich weit eschritten ist, werden die Haufen mit Wasser ausgelaugt. — Die Lösung ält neben vielerlei anderen Salzen *salpetersaures Kalium* und (meist vor-end) *salpetersaures Calcium*. Auf Zusatz von *kohlensaurem Kalium* (roher asche) erhält man durch Wechselzersetzung: *kohlensaures Calcium* als un-chen Niederschlag und *salpetersaures Kalium*, welches mit dem früheren in ng verbleibt. Nach genügendem Abdampfen krystallisirt zunächst ein unreiner, braun gefärbter Kalisalpeter (Rohsalpeter) aus, den man durch rystallisiren reinigt.

---

*) = $S_2O_7K_2$ d. i. sogen. *pyroschwefelsaures Kalium* (§ 330).

In neuerer Zeit hat übrigens der Betrieb der Salpeterplantagen gegen früher sehr abgenommen, da die betreffenden Materialien meist vortheilhafter als Düngmittel zu verwerthen sind. Gegenwärtig benutzt man zur Darstellung des Kalisalpeters in der Regel den Chilisalpeter (s. „salpetersaures Natrium"), welcher in Chili und Peru in grossen Massen sich vorfindet.

576. Eigenschaften: Das salpetersaure Kalium krystallisirt ohne Krystallwasser in langen rhombischen Prismen. In Wasser löst es sich unter Abkühlung und besitzt einen eigenthümlichen, kühlenden Geschmack. Der Unterschied der Löslichkeit in kaltem und heissem Wasser ist sehr bedeutend: 1 Th. Salpeter erfordert 8 Th. Wasser von 0°, dagegen nur $0{,}4$ Th. Wasser bei Siedhitze; die heiss gesättigte Lösung scheidet daher beim Erkalten nahezu $^{19}/_{20}$ des Salpeters in Form von Krystallen wieder aus. — Bei 340° schmilzt der Salpeter ohne Zersetzung; höher erhitzt, entwickelt er *Sauerstoff* und hinterlässt *salpetrigsaures Kalium*; bei sehr hoher Temperatur wird auch dieses zerstört und es verbleibt Kaliumoxyd. Wesentlich begünstigt werden diese Zersetzungen durch die Gegenwart gewisser Metalle (Blei, Kupfer), welche den freiwerdenden Sauerstoff aufnehmen. (Vergl. auch §§ 195^b; 557^c).

Als kräftiges Oxydationsmittel überträgt der Salpeter seinen Sauerstoff sehr leicht auf brennbare Substanzen. Mit *Kohle* erhitzt, liefert er unter Verpuffung (§ 175) *kohlensaures Kalium*, *Kohlendioxyd* und freien *Stickstoff*:

$$4NO_3K + 5C = 2CO_3K_2 + 3CO_2 + 4N;$$

ein Gemenge mit *Schwefel* verbrennt sehr lebhaft unter Erzeugung von *schwefelsaurem Kalium*, *Schwefeldioxyd* und *Stickstoff*:

$$2NO_3K + 2S = SO_4K_2 + SO_2 + 2N.$$

Das reichlich sich entwickelnde Schwefeldioxyd macht letztere Mischung geeignet, beginnende Schadenfeuer zu unterdrücken. (Bucher'sche Feuerlöschdosen; vergl. § 311). — Ein Gemenge von *Salpeter*, *Kohle* und *Schwefel* ist bekanntlich das [redacted]

lerlich, das staubfeine Gemisch („Mehlpulver") zu körnen, was dadurch t, dass man es, schwach angefeuchtet, durch Siebe drückt. Die Materia- Schiesspulverbereitung müssen sehr rein sein; man verwendet den besten schwefel und chemisch reinen Salpeter, da fremde Beimengungen durch n von Feuchtigkeit die Wirkung erheblich beeinträchtigen. Die für ulver geeignetste Kohle ist die aus Faulbaum (Rhamnus frangula) bereitete.

3. Sonstige Verwendungen: Ausser zu Schiesspulver dient der noch zu zahlreichen anderen Zündmischungen, für Raketen, benga- lammen etc. Ferner benutzt man ihn (seltener als salpetersaures) zur Darstellung der Salpetersäure, und seiner fäulnisswidrigen Wir- alber als Zusatz beim Einpökeln des Fleisches. Eine passende g für letztern Zweck erhält man aus 60 Th. Kochsalz, 1 Th. Salpeter, Zucker und 400 Th. Wasser.

. *Salpetrigsaures Kalium* NO_2K entsteht in der § 195 beschriebenen Weise, l in der Regel durch gelindes Glühen des Salpeters (zweckmässig unter on metallischem Blei) dargestellt. Das Salz ist weiss, leicht löslich und ich und entwickelt, mit Säuren übergossen *Stickoxydgas* (§ 196).

). ***Chlorsaures Kalium*** ClO_3K (*Kaliumchlorat, chlorsaures Kali*) bildet ch § 253, wenn man in heisse concentrirte Kalilauge Chlorgas einlei- m Erkalten scheidet sich das Salz als schwerlöslich aus, während das itig entstandene Chlorkalium gelöst bleibt.

die Darstellung im Grossen erzeugt man (durch Einwirkung von Chlor zte Kalkmilch) zunächst eine Lösung von *chlorsaurem Calcium*; diese gibt, *rkalium* vermischt durch wechselseitige Umsetzung: *chlorsaures Kalium* und sliches) *Chlorcalcium*.

enschaften: Das chlorsaure Kalium krystallisirt wasserfrei in farb- änzenden Tafeln (des monoklinen Systems); bei raschem Erkalten der bilden sich dünne Blättchen von perlmutterähnlichem Glanz. Es ist m Wasser leicht, in kaltem weit schwieriger löslich. Geschmack und herb. Es schmilzt ziemlich leicht (gegen 300°) und gibt schon ger Hitze sehr reichlich Sauerstoff aus. Bei schwachem Erhitzen ver- n Gemenge von *Chlorkalium* und *überchlorsaurem Kalium*, bei starkem *orkalium* (vergl. §§ 254; 258). Die Sauerstoffentwicklung wird sehr nigt, wenn man dem Salze Braunstein (auch Kupferoxyd, Eisen- s. w.) zusetzt, daher wir uns eines solchen Gemisches für die Dar- des Sauerstoffgases bedienten (§ 105[4]). — Gemenge von chlorsaurem brennbaren Substanzen verpuffen noch weit heftiger, als die mit bereiteten und explodiren selbst durch Stoss oder Schlag. Man vergl. ren Angaben (§ 254) über chlorsaure Salze im allgemeinen — von s chlorsaure Kalium bei weitem am häufigsten Anwendung findet.

rchlorsaures Kalium ClO_4K verhält sich der vorigen Verbindung vielfach ich, ist aber schwieriger löslich; übrigens vgl. § 258.

rchlorigsaures Kalium $ClOK$ bildet sich nach § 262, wenn Chlorgas verdünnte Kalilauge eingeleitet wird. Von dem gleichzeitig entstan- *hlorkalium* lässt sich die Verbindung nicht trennen; sie kann nur in er Lösung bestehen; versucht man diese einzudampfen, so zersetzt unterchlorigsaure Salz in *chlorsaures Kalium* und *Chlorkalium*:

$$3ClOK = ClO_3K + 2KCl.$$

Dies der Grund, wesshalb heisse und concentrirte Flüssigkeiten direct chlorsaures statt unterchlorigsaures Kalium ergeben.) — Die Lösung von unterchlorigsaurem Kalium riecht chlorähnlich, wirkt bleichend und entwickelt mit Säuren freies Chlor (§ 263). Die als Bleichmittel in den Handel gebrachten Flüssigkeiten „Eau de Javelle" enthalten unterchlorigsaures Kalium (oder das Natriumsalz) als wirksamen Bestandtheil und werden in der Regel durch Einleiten von Chlor in eine Lösung von Pottasche (oder Soda) gewonnen.

Die den Säuren des *Broms* und *Jods* angehörigen Kaliumsalze besitzen ganz ähnliche Eigenschaften wie die vom Chlor sich ableitenden, das wichtigste darüber erhellt aus früheren Angaben (§§ 275; 286).

581. *Cyansaures Kalium* CyOK oder CNOK entsteht durch Oxydation des Cyankaliums beim Schmelzen mit Bleioxyd, sowie auch nach Analogie des unterchlorigsauren Salzes (s. § 566). — Glänzende, denen des chlorsauren Kaliums ähnliche Krystallblättchen; in Wasser leicht löslich. Die Lösung zersetzt sich allmählig zu *saurem kohlensauren Kalium* und *Ammoniak* ($CNOK + 2H_2O = CO_3KH + NH_3$).

582. ***Phosphorsaures Kalium.*** Von den zahlreichen Kaliumsalzen der verschiedenen Phosphorsäuren (§ 369) beanspruchen vorwiegendes Interesse nur die der gewöhnlichen, 3basischen Phosphorsäure. Die hierher gehörigen 3 Salze:

normales phosphorsaures Kalium	PO_4K_3
einfach saures phosphorsaur. Kalium	PO_4K_2H
zweifach saures phosphorsaur. Kalium	PO_4KH_2

sind sämmtlich farblos, krystallisirbar, leicht löslich in Wasser. — Am bekanntesten ist das ***(zweifach) saure phosphorsaure Kalium*** PO_4KH_2, welches leicht dargestellt wird, indem man eine Lösung von Aetzkali oder Pottasche mit so viel Phosphorsäure vermischt, dass letztere stark vorwaltet. Beim Abdampfen erhält man das Salz in grossen quadratischen Krystallen von saurem Geschmack.

Phosphorsaures Kalium findet sich in vielen Pflanzenaschen und [redacted]

standtheil mancher Glassorten ausmacht. Die kaliumreicheren Verbindungen dagegen sind leichter schmelzbar, lösen sich beim Kochen mit Wasser vollständig auf und werden durch Säuren sehr leicht zersetzt.

584. Ein solches in Wasser leicht lösliches Kaliumsilicat kommt unter dem Namen Wasserglas (Kaliwasserglas) in den Handel. Es wird erhalten durch Zusammenschmelzen von 1 Th. Pottasche mit 1½ Th. Quarzpulver und längeres Kochen der Masse mit Wasser. Die Lösung kann auch direct erhalten werden, indem man sehr fein zertheiltes Siliciumdioxyd (z. B. Infusorienerde, § 526) mit Aetzlauge kocht. — Die concentrirte Wasserglaslösung ist syrupdick, klebend, beinahe farblos, durchsichtig und von stark basischer Reaction. Auf Zusatz stärkerer Säuren gesteht sie durch Abscheidung von Kieselsäure sogleich zur steifen Gallerte (§ 515). Ein dünner Überzug von Wasserglas trocknet zu einer durchsichtigen, firnissartigen Schicht ein, welcher die damit bestrichenen Gegenstände von der Wirkung der Luft abschliesst und sie weniger leicht feuerfangend macht — daher als Schutzmittel für Wandgemälde, Theaterdecorationen etc. vielfach benutzt wird. Auch dient Wasserglas an Stelle von Pottasche oder Soda mitunter zum Waschen.

585. Natürliches Vorkommen: Reines kieselsaures Kalium kommt in der Natur nicht vor, wohl aber finden sich zahlreiche kaliumhaltige Doppelsilicate. Einige sehr verbreitete Mineralien wie Kalifeldspath und Glimmer sind *Kalium-Aluminiumsilicate*. Unter dem Einfluss des Wassers und der Atmosphäre unterliegen diese Minerale einer allmähligen Zersetzung (Verwitterung, § 523), in Folge deren *kieselsaures Kalium* sich auflöst, während das äusserst beständige *kieselsaure Aluminium* im Zustand feinster Zertheilung zurückbleibt. (Was man gemeinhin „Thon" nennt, ist derart entstandenes Aluminiumsilicat). — Als Folge der Verwitterung der oben genannten und vieler anderer Mineralien finden wir kleine Mengen von kieselsaurem Kalium in den meisten Wässern gelöst und durch fast alle Bodenarten verbreitet. Aus dem Boden gelangt es in den Körper der Pflanzen, wo wir es dann als Bestandtheil der Asche wiederfinden.

3. Sulfosalze des Kaliums.

586. Im Vergleich zu den überaus zahlreichen Sauerstoffsalzen sind der Sulfosalze überhaupt nicht sehr viele bekannt; von den hierher gehörigen Verbindungen des Kaliums seien als Beispiele angeführt:

Sulfokohlensaures Kalium CS_3K_2, als eine „Pottasche" auffassbar, in welcher der Sauerstoff durch Schwefel ersetzt ist. Ueber Bildungsweise und Eigenschaften vergl. § 468.

Sulfarsensaures Kalium AsS_4K_3 (s. § 421).

Sulfocyansaures Kalium CySK oder CNSK (*Rhodankalium, Schwefelcyankalium*) entsteht durch Zusammenschmelzen von Cyankalium und Schwefel, sowie auch durch Auflösen von Schwefel in wässerigem Cyankalium. Das Salz krystallisirt in farblosen Prismen, ist zerfliesslich und in Wasser sehr löslich, unter starker Kälteerzeugung. Dient als empfindlichstes Nachweisungsmittel gewisser Eisenverbindungen, indem es damit tief blutrothes Rhodaneisen erzeugt. (Vergl. auch § 697).

---

587. Mit Metallen vereinigt sich das Kalium nur selten, und es sind Verbindungen nach festem Verhältniss zur Zeit kaum bekannt. Sehr energisch (unter Feuererscheinung) erfolgt die Vereinigung mit *Quecksilber*; das entstandene Produkt:

Kaliumamalgam verhält sich wie eine Legirung (§ 549), ist je nach dem Vorwiegen des einen oder des andern Bestandtheils fest oder flüssig, und äussert noch vielfach die Eigenschaften des Kaliums. (Entwickelt z. B. mit Wasser: Wasserstoffgas unter Bildung von Kaliumhydroxyd und Abscheidung des Quecksilbers.)

Merkmale der Kaliumverbindungen.

588. Fast sämmtliche Kaliumverbindungen sind in Wasser leicht löslich; nur einige wenige sind unlöslich und daher geeignet, durch Bildung charakteristischer Niederschläge die Anwesenheit des Kaliums darzuthun. Zu den unlöslichen gehört z. B. das *Kieselfluorkalium* (§ 567); da indess die meisten anderen Kieselfluormetalle ebenfalls unlöslich sind, so beweist das Entstehen eines Niederschlags durch Zusatz von Kieselfluorwasserstoffsäure noch keineswegs mit Bestimmtheit die Anwesenheit von Kalium. — Bezeichnender ist das Verhalten zu *Platinchlorid*, indem dies in irgend concentrirteren Lösungen der Kaliumverbindungen einen gelben, krystallinischen Niederschlag von *Kaliumplatinchlorid* ($PtCl_4$, 2KCl) hervorruft. — Fügt man zu der Lösung eines Kaliumsalzes *Weinsäure* in genügender Menge, so bildet sich ein weisser, krystallinischer Niederschlag von *saurem weinsaurem Kalium*.

Kaliumverbindungen färben die nichtleuchtende Gas- oder Spiritusflamme violett; sehr kleine Mengen lassen sich mit Hülfe des Spectralapparats am sichersten erkennen, woselbst sie sich durch eine rothe und eine blaue Linie verrathen. (S. § 494, sowie die beigegebene Spectraltafel).

Allgemeinere Bedeutung des Kaliums.

589. Von der Verwendung einzelner Kaliumverbindungen ist schon oben die Rede gewesen; hier interessirt uns zumeist die physiologische*) und landwirthschaftliche Bedeutung des Kaliums. — Aus dem regelmässigen Auftreten

bei Düngung mit Stallmist, Asche u. s. w. der Fall ist); vollständiger dadurch, dass wir dem Boden ganz neue Quellen von Kalium zuführen. Als solche stehen uns zu Gebote die an einigen Stellen der Erde in grösseren Massen abgelagerten Kaliumverbindungen. („Abraumsalze" zu Stassfurt §§ 566, 574; dann kaliumhaltige Gesteine, resp. Verwitterungsprodukte von solchen: Schlamm der Bäche und Flüsse, Chausseestaub etc.)

591. **Kaliumhaltige Düngmittel.** Die Erfahrung hat gelehrt, dass fast e Kaliumverbindungen als wirksame Düngmittel sich erweisen; dass es m. a. W. sentlich auf das Kalium selbst und weniger auf dessen Verbindungsform anmt. Nur die ätzenden Verbindungen (Aetzkali und Pottasche in concentrirter m) oder solche, die geradezu nachtheilige Substanzen einschliessen oder entkeln können (Schwefelkalium, schwefligsaures Kalium) sind von dieser günstigen rkung ausgenommen. Im übrigen ist für die Verwendung kaliumhaltiger Subzen als Düngmittel hauptsächlich die Wohlfeilheit entscheidend. Salpetersaures phosphorsaures Kalium würden, da sie ausser Kalium noch einen andern werthen Pflanzennährstoff enthalten, vor allen anderen den Vorzug verdienen, wenn t der hohe Preis im Wege stände. — *Schwefelsaures Kalium* und *Chlorkalium* .) dagegen werden gegenwärtig so massenhaft gewonnen, dass sie zu hinlängbilligem Preise zu haben sind und mit Vortheil zur Düngung benutzt werden nen. Begreiflich dienen hierzu nicht die ganz reinen Verbindungen, sondern Produkte, welche den eigentlich wirksamen Bestandtheil in mehr oder minder entrirter Form einschliessen. Die Stassfurter Salzwerke, von woher die meisten rtigen Düngesalze ausgehen, liefern Produkte von sehr verschiedenem Werth, in der Regel als „einfach"-, „dreifach"- und „fünffach concentrirtes Kalisalz" rschieden werden. — Für starke Düngungen gibt man meistens dem schwefelen Kalium vor Chlorkalium den Vorzug, im allgemeinen ist aber für die Beeilung des Werthes lediglich der Gehalt an Kalium massgebend.

Neben diesen käuflichen Kalisalzen können noch mancherlei anderweitige Subzen als kaliumhaltige Hülfsdünger Verwerthung finden. Der natürliche Kagehalt des Bodens rührt vorwiegend von kaliumhaltigen Silicaten (Feldh, Glimmer) und von deren Zersetzungsprodukten her, und durch Zufuhr deren Materials wird man daher den Kaliumreichthum des Bodens zu steigern im de sein. Es ist aber hierbei zu beachten, dass die Mehrzahl der Silicate (und daraus sich aufbauenden Felsmassen: Granit, Basalt u. s. w.) das Kalium in r an sich unlöslichen und desshalb für die Pflanzen nicht unmittelbar wirksamen bindungsform enthalten, und dass erst mit allmählig stattfindender Verwitteg dasselbe löslich und wirksamer wird. Da ferner eine mechanische Zerkleineg die Verwitterung ungemein beschleunigt, so leuchtet ein, dass man von derrem Material eine um so günstigere Wirkung wird erwarten dürfen, je feiner leinert und je weiter es in der Verwitterung bereits vorgeschritten ist. Hierhauptsächlich erklärt sich die kräftige Düngewirkung, welche man mit ausseestaub und mancher Art Schlamm nicht selten erzielt.

592. Anmerkung: Herkömmlicher Weise drückt man den Gehalt kaliumtiger Substanzen (Mineralien, Bodenarten, Düngmittel etc.), statt einfach ch die Menge des *Kaliums*, durch die dem vorhandenen Kalium gemäss zu echnende Menge „Kali" (= *Kaliumoxyd* K_2O) aus; wie man denn auch allein von einer Bedeutung etc. des Kalis (statt des Kaliums) zu sprechen gt. Dieser Brauch liegt darin begründet, dass man in der Mehrzahl der iumverbindungen *Kali* als solches glaubte annehmen zu müssen (§ 569).

In der That können die Sauerstoffsalze des Kaliums ja angesehen werden als bindungen säurebildender Oxyde mit Kaliumoxyd, und es lässt sich daher rechtgen, wenn man bei salpetersaurem, schwefelsaurem, kieselsaurem Kalium etc. Gehalt an Kali statt des Gehaltes an Kalium in Rechnung zieht. Selbstverdlich ist es aber eigentlich ein Widersinn, bei sauerstofffreien Verbindungen *Chlorkalium* z. B.) von einem Gehalt an „*Kali*" zu sprechen. Dennoch geht dies nicht selten und zwar zumeist in der Absicht, den Wirkungswerth von rkalium u. s. w. mit dem solcher Verbindungen in Vergleich zu stellen, in n man wirkliches Kali annehmen darf und herkömmlicher Weise annimmt.

Man muss sich in solchen Fällen darüber klar sein, dass mit dem „Kaligehal Chlorkaliums etc. nicht wirklich vorhandenes Kali gemeint ist, sondern e diejenige Menge Kali, welche aus dem vorhandenen *Kalium* (durch Vereir mit Sauerstoff) sich würde erzielen lassen.

Aufgaben. 1) Man berechne den procentischen Gehalt: a) an *Kalium*, *Kali* für die (vollkommen rein gedachten) Verbindungen: *salpetersaures K* *schwefelsaures Kalium* (normales und saures), *Chlorkalium*.

2) Für einen bestimmten Düngungszweck sollen 20 kg *Kali* (K_2O) gebı werden; wie viel reines *schwefelsaures Kalium* (normales) einerseits, oder v *Chlorkalium* andererseits werden diesem Zwecke genügen?

3) Der sogen. „einfache Kalidünger", d. i. ein rohes schwefelsaures Ka Stassfurter Fabriken, soll 11 pCt. Kali enthalten, wieviel pCt. fremder Be gungen sind neben dem schwefelsauren Kali vorhanden?

4) Als „3fach concentrirtes Kalisalz" wird eine Waare mit 32 pCt. Kali garantirt; wieviel pCt. *Chlorkalium* finden sich darin, wenn anderweitige K verbindungen nicht zugegen sind?

5) Man denke sich in dem vorigen Material die Hälfte des Chlorkaliums schwefelsaures Kalium ersetzt, wie hoch wird sich der procentische Kaligeha Ganzen belaufen?

---

18. Natrium

Na = 23.

593. Eigenschaften: Silberglänzendes Metall, sehr ähnlich dem Ka doch etwas härter, schwerer (spec. Gew. = 0,97) und minder leicht sch bar (bei 96° C.); dagegen verflüchtigt es sich etwas leichter; der Dam farblos.

In seinen chemischen Verwandtschaften steht es hinter dem Kaliun wenig zurück. An der Luft läuft es nicht ganz so schnell an, wie j erhitzt verbrennt es mit intensiv gelbem Lichte. Auf Wasser schwim rotirend umher, lebhaft Wasserstoffgas entwickelnd und sich zu Nat hydroxyd auflösend. Eine Entzündung findet hierbei für gewöhnlich statt, sie lässt sich jedoch herbeiführen, wenn man heisses Wasser anw

Verwendung: Während das metallische Kalium lediglich zu chemischen Versuchen benutzt wird, hat das leichter und wohlfeiler zu gewinnende Natrium in neuerer Zeit auch einige praktische Bedeutung erlangt: es dient, gewisse andere Metalle (Aluminium und Magnesium), die auf sonstige Weise nicht gut zu erhalten sind, aus ihren Verbindungen abzuscheiden.

Verbindungen des Natriums.

594. Sie besitzen meist grosse Aehnlichkeit mit den entsprechenden Kaliumverbindungen und können in vielen Fällen an deren Stelle benutzt werden.

Natrium und Sauerstoff geben 2 näher gekannte Verbindungen: *Natriumoxyd* Na_2O und *Natriumhyperoxyd* Na_2O_2.

Das beim Verbrennen des Metalles an trockner Luft entstehende Hyperoxyd ist demnach nicht der Kaliumverbindung correspondirend zusammengesetzt, was dagegen der Fall bei

Natriumoxyd Na_2O
(*Natron*).

Diese Verbindung, bezüglich deren Gewinnung und Eigenschaften auf das bei Kaliumoxyd gesagte verwiesen sein mag, hat an und für sich wenig Bedeutung — desto mehr das von ihr sich ableitende

Natriumhydroxyd $NaHO$
(*Aetznatron, caustisches Natron, Natronhydrat*).

595. Darstellung: Dieselbe erfolgt ganz nach Art der des Aetzkalis und zwar in der Regel durch Zerlegung des *kohlensauren Natriums* mittelst Kalkmilch (vergl. § 557). — Ein unreines, mit viel kohlensaurem Natrium gemengtes Präparat wird neuerdings in den Sodafabriken erzeugt und unter dem Namen Seifenstein in den Handel gebracht.

Die Eigenschaften des Natriumhydroxydes sind denen der Kaliumverbindung ausnehmend ähnlich. Es ist in Wasser leicht löslich, wird an der Luft feucht, ohne jedoch völlig zu zerfliessen (da das durch gleichzeitige Aufnahme von Kohlendioxyd entstehende *kohlensaure Natrium* nicht weiter Feuchtigkeit anzieht). Die wässrige Lösung des Hydroxydes: Natronlauge ist sehr stark ätzend und auch in ihren übrigen Wirkungen von Kalilauge kaum zu unterscheiden.

Verwendung: Das Natriumhydroxyd, dessen basische Eigenschaften denen des Kaliumhydroxydes kaum nachstehen, wird wegen seines billigeren Preises fast immer an Stelle des letzteren benutzt, sobald es nicht darauf ankommt, ob Kalium oder Natrium zugegen ist. (Vergl. §§ 558; 559.)

596. Natrium und Schwefel. Die zahlreichen Verbindungen beider Elemente stimmen mit den entsprechenden Kaliumsulfiden so sehr überein, dass wir auf letztere einfach verweisen können (s. § 560).

Natriumsalze.
Haloïdsalze des Natriums.

597. ***Chlornatrium*** $NaCl$ (*Kochsalz*). — Entstehungsweise: Bildet sich unter ganz den nämlichen Bedingungen wie Chlorkalium und kann daher

nach sämmtlichen § 565 aufgezählten Methoden dargestellt werden, wen an Stelle von Kalium Natrium sich denkt. Uebrigens hat die künstlich stellung des Chlornatriums keinerlei praktisches Interesse, da sein natü Vorkommen ein sehr reichliches und weit verbreitetes ist.

Eigenschaften: Das Kochsalz erfordert ungefähr $2^3/_4$ Theile V zur Lösung und löst sich in heissem Wasser kaum leichter, als in k so dass eine heiss gesättigte Lösung beim Erkalten nichts abscheidet. Verdunsten des Lösungswassers krystallisirt das Salz in kleinen, regelmä Würfeln, die gewöhnlich in grösserer Anzahl treppenartig zusammen sind. In einer unter 0° erkalteten Kochsalzlösung bilden sich mon Säulen von der Zusammensetzung $NaCl + 2H_2O$, die aber schon b Wärme der Hand wieder zerfliessen. Die gewöhnlichen, würfelfö Krystalle enthalten kein Krystallwasser, dagegen etwas Mutterlauge mech mit eingeschlossen, welche das starke Verknistern des Kochsalzes be hitzen verursacht (Decrepitationswasser, § 139^b). In schwacher Gl schmilzt das Salz zu einer dünnen Flüssigkeit, in stärkerer Hitze verfl es sich. Reines Chlornatrium verändert sich an der Luft nicht; das I werden des gewöhnlichen Kochsalzes rührt von (w. u. zu erwähnende mengungen her.

598. Vorkommen: Im festen Zustand, als sogen. Steinsalz find das Chlornatrium hin und wieder in mächtigen Ablagerungen; zuweile kommen rein, in prachtvollen grossen Krystallen; meist aber von Mengen anderweitiger Salze (Chloriden und Sulfaten) begleitet, sow erdigen Substanzen (Gyps, Thon u. s. w.) mechanisch vermengt. — H noch kommt es in Wasser gelöst vor. Kleine Kochsalzquantitäten sich in allen natürlichen Gewässern nachweisen, grösseren begegnet i vielen Mineralquellen, die, wenn vorwiegend kochsalzhaltig, Koch quellen oder Salzsoolen heissen. Das grösste Kochsalzreservoir ist das Meer, dessen Wasser durchschnittlich 3 bis 4 pCt. feste Bestan

[redacted]

nische Gewinnung zu kostspielig sein würde. Man begnügt sich alsdann, rlöcher bis zur Salzschicht zu treiben, lässt Wasser hinzufliessen und ert die entstandene Kochsalzlösung (Salzsoole) durch Pumpen wieder zu e. Durch einen ähnlichen Auslaugungsprocess müssen wir uns die natür-n Salz- oder Soolquellen entstanden denken.

Concentrirtere Soolen werden unmittelbar auf Kochsalz verarbeitet, in-man durch Verdampfen in eisernen Pfannen das Lösungswasser verjagt. dagegen, wie häufig der Fall, die Salzsoolen zu arm, so lässt man, um nmaterial zu sparen, eine freiwillige Verdunstung vorausgehen. Um n Vorgang zu beschleunigen, sorgt man für möglichste Vergrösserung verdunstenden Oberfläche. Dazu dienen die sogen. Gradirwerke: hohe langgestreckte Wände aus Dornenreisig, von Balkengerüsten getragen wenn möglich, senkrecht zur herrschenden Windrichtung aufgestellt. von oben her auffliessende Salzlösung verbreitet sich auf dem Reisig, an die bewegte Luft viel Wasserdampf ab und sickert, sich immerfort ntrirend, nach unten, wo sie von einer Rinne aufgefangen wird. — chwerst löslichen Bestandtheile der Soole scheiden sich schon während Herabtröpfelns auf den Dornwänden ab und bilden, als sogen. Dornen-n, bald einen krystallinischen Ueberzug, der in der Regel aus Gyps mit wenig Kochsalz besteht. Aehnliche Ausscheidungen bilden sich als nenstein bei dem späteren Eindampfen der Soole. — Zum Eindampfen annen wird geschritten, sobald die Soole durch das (meist mehrmals zu rholende) Gradiren hinlänglich concentrirt (siedewürdig) geworden ist. m Masse als durch das Eindampfen das Lösungsmittel sich vermindert, den sich Kochsalzkrystalle an der Oberfläche der Salzlösung ab, sinken, d sie gross und schwer genug sind, in der Flüssigkeit zu Boden, von nan sie zeitweise ausschöpft und in Körben abtropfen lässt. — Das Versieden der Soole gewonnene Salz heisst Sudsalz.

Aus Meerwasser kann nur unter besonderen klimatischen Verhältnissen Koch-mit Vortheil gewonnen werden. Es dienen dazu die sogen. Salzgärten, Bassins, welche mit Seewasser gefüllt und der Austrocknung durch Sonnen-überlassen werden. — Lässt man Seewasser gefrieren, so scheidet sich zu-t fast salzfreies Eis ab und es bleibt eine concentrirtere Soole, aus der man alz durch Versieden gewinnt.

Das gewöhnliche Kochsalz ist niemals vollkommen rein, sondern enthält Reste von *schwefelsaurem Calcium* (Gyps) sowie etwas *Chlorcalcium* und *magnesium*; letztere Bestandtheile sind Ursache, weshalb solches Salz r Luft feucht wird.

600. Anwendung: Die bekannte Verwendung des Chlornatriums als h- und Speisesalz gründet sich auf ein unabweisbares Bedürfniss menschlichen Organismus. Aehnliches gilt von den Thieren. (Viehsalz.)

Wenngleich dieselben mit ihrer gewöhnlichen Nahrung (z. B. im Gras, Heu w.) schon eine gewisse Menge dieses Stoffes aufnehmen, so hat doch die rung gelehrt, dass unsere Hausthiere bei mässigen Kochsalzzugaben weit r gedeihen. Selbstverständlich trifft dies noch mehr zu bei Fütterung mit ch sehr kochsalzarmen Futtermitteln (Körnern, Kartoffeln etc.). Ein Ueber-ist jedoch nachtheilig, ruft Verdauungsstörungen hervor, ja in sehr grossen n wirkt Kochsalz (namentlich für Schweine) als tödtliches Gift. — Am sten ist es, den Instinkt der Thiere walten zu lassen, indem man, anstatt alz dem Futter beizumischen, sogen. Lecksteine anwendet, als welche man

entweder Stücke von rohem Steinsalz oder den (hauptsächlich aus Kochsalz und Gyps bestehenden) Pfannenstein benutzt.

Ob den **Pflanzen** ein eigentliches Kochsalzbedürfniss zukommt, oder ob ihr oft ansehnlicher Kochsalzgehalt ein mehr oder minder zufälliger ist, konnte noch nicht sicher entschieden werden (vergl. „Bedeutung der Natriumverbindungen"). Thatsache ist, dass eine **Düngung** mit Kochsalz zuweilen sich nützlich erweist.

Wahrscheinlich beruht diese günstige Wirkung in den meisten Fällen nur darauf, dass die Anwesenheit von Kochsalz die Auflösung gewisser anderer, für die Pflanze nothwendiger Bodenbestandtheile begünstigt und ihren Eintritt in die Pflanzenwurzel erleichtert. Eine derartig indirecte Düngewirkung kommt übrigens nicht allein dem Kochsalz, sondern noch vielen anderen zu (vergl. § 335).

In den **Gewerben** werden grosse Mengen von Kochsalz verbraucht zur Darstellung von Chlor, Salzsäure, namentlich aber der **Soda**; es dient ferner bei der Bereitung der Seife, zum Glasiren von Thongeschirren, zum Conserviren (Einsalzen) von Fleisch, Butter, Häuten und zu mancherlei anderen Zwecken.

Das dem menschlichen Genusse bestimmte Salz ist in den meisten Staaten mit einer Steuer belastet. Das für gewerbliche Zwecke oder als Vieh- und Düngsalz zu verwendende ist steuerfrei, muss aber alsdann für den Genuss untauglich gemacht („denaturirt") werden. Als Denaturirungsmittel dienen verschiedene Zusätze (Wermuthpulver, Eisenoxyd etc.), welche darauf hinauslaufen, von dem Genuss des Salzes abzuschrecken, ohne seine sonstige Verwendbarkeit zu beeinträchtigen.

601. *Jodnatrium* NaJ und *Bromnatrium* NaBr finden sich in der Natur unter den nämlichen Verhältnissen wie die entsprechenden Kaliumsalze. Da sie jedoch weniger leicht krystallisiren und schwieriger rein zu erhalten sind, so werden sie seltener benutzt als jene. — Aehnliches gilt von *Fluornatrium* NaFl und *Cyannatrium* NaCy.

Sauerstoffsalze des Natriums.

602. Da man annehmen kann (und früher allgemein annahm), dass diese Verbindungen *Natriumoxyd = Natron* als solches enthalten, so erklärt sich die noch jetzt sehr gebräuchliche Benennung „**Natronsalze**" statt

[redacted]

alz auf anderem Wege reiner und wohlfeiler darzustellen weiss. (Die wähnten Materialien haben jetzt fast nur noch der Jodgewinnung halber edeutung, § 281).

604. Die Hauptmenge der Soda wird gegenwärtig aus Kochsalz erugt und zwar nach zwei ganz verschiedenen Methoden.

a) Nach dem Verfahren von Leblanc stellt man aus Kochsalz und hwefelsäure zunächst *schwefelsaures Natrium* dar:

$$\underset{\text{Schwefelsäure}}{SO_4H_2} + \underset{\text{Chlornatrium}}{2NaCl} = \underset{\text{Schwefels. Natrium}}{SO_4Na_2} + \underset{\text{Chlorwasserstoff}}{2HCl} \qquad (\S\ 238)$$

Das Natriumsulfat wird sodann durch Glühen mit Kohle zu *Schwefeltrium* reducirt:

$$\underset{\text{Schwefelsaures Natrium}}{SO_4Na_2} + \underset{\text{Kohle}}{4C} = \underset{\text{Schwefelnatrium}}{Na_2S} + \underset{\text{Kohlenoxyd}}{4CO} \qquad (\S\ 560^b;\ 596)$$

Bei gleichzeitiger Anwesenheit von kohlensaurem Calcium (Kreide oder lkstein) setzt sich dies mit dem Schwefelnatrium um: zu Schwefelcalcium d *kohlensaurem Natrium*

$$\underset{\text{Schwefelnatrium}}{Na_2S} + \underset{\text{kohlensaur. Calcium}}{CO_3Ca} = \underset{\text{Schwefelcalcium}}{CaS} + \underset{\text{kohlensaur. Natrium.}}{CO_3Na_2}$$

Ein weiterer Antheil kohlensaures Calcium zerfällt bei der hohen Temratur in Kohlendioxyd und Calciumoxyd:

$$\underset{\text{Kohlensaures Calcium}}{CO_3Ca} = \underset{\text{Kohlendioxyd}}{CO_2} + \underset{\text{Calciumoxyd.}}{CaO} \qquad (\S\ 447^2)$$

Die Bildung von *Calciumoxyd* ist für den Sodaprocess von Wichtigkeit. hwefelcalcium wie kohlensaures Natrium sind nämlich beide in Wasser löslich und würden sich nicht von einander trennen lassen, wenn nicht das vorndene Calciumoxyd die Bildung einer unlöslichen Doppelverbindung CaO, aS (*Calciumoxysulfid*) veranlasste, von der sich das kohlensaure Natrium rch Auslaugen scheiden lässt.

Nach dieser Methode wird die Soda in grösstem Massstabe fabrikmässig darstellt. Die Zersetzung des Kochsalzes durch Schwefelsäure wird in eigenthümh construirten Flammöfen (Sulfatöfen) bewirkt, wobei man nebenbei Massen von lzsäure gewinnt (§ 247). Das erzeugte Natriumsulfat wird sodann mit dem ichen Gewicht Kalkstein und etwa ³/₄ Gew. Th. Steinkohlenpulver gemengt und Sodaofen zum Glühen erhitzt, solange bis die schmelzende Masse nicht mehr sen von Kohlenoxyd treibt. Die erhaltene Sodaschmelze, von schlackenähnlem, dunkelgrauem Aussehen, wird schliesslich mit Wasser ausgelaugt, wobei vorerwähnte Verbindung von Schwefelcalcium mit Calciumoxyd als Sodackstand hinterbleibt, während kohlensaures Natrium in Lösung geht.

Durch Verdampfen der Lösung und Glühen der Salzmasse gewinnt n die calcinirte Soda des Handels, welche ausser kohlensaurem Natrium ist etwas Aetznatron*) sowie der Zersetzung entgangene Reste von Chlortrium, Natriumsulfat und Schwefelnatrium (oft auch unterschwefligsaures trium, durch Oxydation des Schwefelnatriums entstanden) beigemengt entlt. — Wird die Lösung nur bis zu einem gewissen Grade durch Abdampfen

*) Dasselbe wird durch Einwirkung von überflüssig vorhandenem Calciumoxyd f das kohlensaure Natrium während des Auslaugungsprocesses gebildet (§ 595). Eine an Aetznatron reiche Soda wird jetzt zuweilen absichtlich erzeugt, indem n den Zusatz von Kalkstein reichlicher bemisst.

concentrirt, so scheiden sich beim Erkalten grosse durchsichtige Kryst krystallisirter Soda aus, welche reiner als die calcinirte ist, in vorerwähnten Beimengungen fast sämmtlich in der Mutterlauge zurück

b) Das sogenannte Ammoniakverfahren, welches in neuester Z einigen Sodafabriken benutzt wird, macht es möglich, das Chlornatrium vorgängige Umwandlung in schwefelsaures Natrium) direct in das kohl Salz überzuführen.

Das Princip der Methode ist folgendes. *Saures kohlensaures Ammonium* und *Chlornatrium*, in wässriger Lösung gemischt, setzen sich unter erhöheten leicht um: in *saures kohlensaures Natrium*, welches als schwerer löslich s scheidet und in *Chlorammonium*, welches gelöst bleibt. (Letzteres kann kohlensaures Calcium und freie Kohlensäure wieder in saures kohlensaures nium zurückverwandelt und dieses wie vorher benutzt werden: so dass ein Menge des Ammoniumsalzes genügt, sehr viel Chlornatrium in saures kohle Natrium umzusetzen.) — Aus dem sauren Salz wird durch gelindes Glüh *males kohlensaures Natrium* erhalten; das hierbei freiwerdende Kohlendiox bei der Regeneration des sauren Ammoniumsalzes.

605. Eigenschaften der Soda. Das kohlensaure Natrium wasserfreien Zustand (als calcinirte Soda) ein weisses, in der Gl schmelzbares Pulver; nicht zerfliesslich, aber in Wasser und namen heissem Wasser leicht löslich. Bei seiner Auflösung findet Erwärmun da das Salz Krystallwasser bindet. — Die in der Hitze gesättigte scheidet bei gewöhnlicher Temperatur grosse durchsichtige Prismen des klinen Systems (wie Fig. 74, Taf. 13) ab, welche die Zusammen $CO_3Na_2 + 10H_2O$ besitzen. Die krystallisirte Soda besteht daher z als der Hälfte ihres Gewichts aus Krystallwasser. Sie löst sich in sehr leicht, schmilzt schon bei 50° im Krystallwasser und lässt dass höherer Temperatur vollständig entweichen. Ein theilweiser Verl Krystallwassers findet schon bei gewöhnlicher Temperatur statt, in dessen die durchsichtigen Krystalle an der Luft bald matt werd schliesslich zu weissem Pulver verwittern.

[redacted]

607. Natürliches Vorkommen. Während (normales) kohlensaures Ka- in der Natur fertig gebildet sich nicht findet, ist das Vorkommen der Soda Mineralreich seit lange bekannt, wesshalb sie auch früher den Namen „mine-isches Laugensalz" führte (im Gegensatz zu dem „vegetabilischen" Laugen-, d. i. der damals nur als Bestandtheil der Asche bekannten Pottasche). — ich findet man seltener das normale Natriumcarbonat im reinen Zustand, als mehr Gemenge desselben mit dem sauren und dem sogen. anderthalbfach sauren (s. u.). Sodahaltige Anflüge („Efflorescenzen") bilden sich öfter auf natron-tigen Gesteinen in Folge deren Verwitterung, und eben dieser Vorgang ist Ursache für das sehr verbreitete, wenn auch meist spärliche Vorkommen des hlensauren Natriums in Gewässern und Bodenarten. Einige Quellen (die Karls- z. B.) sind jedoch reich an Natriumcarbonaten, und in den Steppen und Nie-ungen wärmerer Länder (Ungarn, Aegypten, Persien, Südamerika) finden sich enhaft sodahaltige Bodenauswitterungen sowie Seen, welche beim Austrocknen rend des Sommers sodahaltige Salzmassen absetzen (Natronseen). Diese na-lichen Produkte führen die mineralogische Benennung Trona oder Urao.

608. *Saures kohlensaures Natrium* CO_3NaH (*Doppelt kohlensaures Na-, Natrum bicarbonicum*). Entsteht genau wie das Kaliumsalz (§ 573), statt sen es in der Regel benutzt wird. Krystallisirt ohne Wasser (in kleinen noklinen Tafeln) und bildet meist undeutlich krystallinische Krusten oder krystallinisches Pulver. Löslich in 10 bis 11 Theilen Wasser von gewöhn-er Temperatur. Trocken erhitzt, sowie auch bei längerem Kochen der wäss-n Lösung geht es unter Entwicklung von *Kohlendioxyd* in normales Na-mcarbonat über. Es schmeckt weit milder als Soda, zeigt sehr schwach sche Reaction und dient als vielgebrauchtes Arzneimittel (insbesondere zu usepulver, sowie bei Magenbeschwerden — Bullrich's Salz). Die Ver-dung bildet einen Bestandtheil des künstlichen Sodawassers und vieler na-licher Mineralwässer.

Anderthalbfach kohlensaures Natrium hat man ein Natriumcarbonat genannt, ches als Doppelverbindung des normalen und sauren Salzes anzusehen ist und Zusammensetzung CO_3Na_2, $2CO_3NaH$ besitzt. Diese Verbindung bildet den ptbestandtheil der natürlichen Trona- oder Urao-Soda. Sie kann künstlich gestellt werden, wenn man das normale und saure Salz in passendem Verhält-zusammen krystallisiren lässt und entsteht auch beim raschen Einkochen einer ung des letzteren.

609. *Schwefelsaures Natrium* (*normales*) SO_4Na_2, unter dem Namen *ubersalz* bekannt, lässt sich durch Neutralisation von Natriumhydroxyd r Natriumcarbonat mit Schwefelsäure darstellen, wird aber in der Regel d zwar hauptsächlich im Interesse der Sodafabrikation, § 604) aus Koch- und Schwefelsäure bereitet, ausserdem noch bei vielen chemischen Pro-en als Nebenprodukt gewonnen. — In der Natur findet sich Glaubersalz er ähnlichen Verhältnissen wie die Soda, theils in fester Form, öfter aber Mineralquellen und Salzseen.

Eigenschaften: Das Glaubersalz krystallisirt bei gewöhnlicher Tem-atur in grossen farblosen Säulen des monoklinen Systems, welche die Zu-mmensetzung $SO_4Na_2 + 10H_2O$ besitzen und an der Luft rasch verwittern. löst sich in Wasser leicht auf, und zwar auffälliger Weise am reichlichsten 33° C., während oberhalb wie unterhalb dieser Temperatur die Löslich- abnimmt.

Es erklärt sich dies dadurch, dass das sehr lose gebundene Krystallwasser halb der angegebenen Temperatur von der Verbindung sich trennt, selbst n Wasser im Ueberschuss vorhanden ist. Die Flüssigkeit enthält daher nicht

mehr wasserhaltiges Glaubersalz, sondern die **wasserfreie** Verbindung g und diese ist für sich schwieriger löslich, als in ihrer Vereinigung mit Kry wasser. — Dem entsprechend scheiden sich beim Erwärmen der bei 33° gesätt Lösung nicht wie beim Abkühlen wasserhaltige, sondern **wasserfreie** Kry (als rhombische Octaëder) aus.

Das wasserhaltige Salz schmilzt schon bei gelinder Wärme in se Krystallwasser und lässt solches bei fortgesetztem Erwärmen vollständig weichen; die wasserfreie Verbindung ist in der Glühhitze unzersetzt sch bar. Ersteres löst sich in Wasser unter Abkühlung, letztere unter E mung (vergl. § 140).

Sehr beträchtliche Abkühlung tritt ein, wenn man krystallisirtes Glaub mit *Salzsäure* zusammenbringt, derart dass Wasser in dieser Kältemischung ba gefriert.

Verwendung: In der Medicin als schwach abführendes Mittel, so zu verschiedenen gewerblichen Zwecken, wie zur Fabrikation des Gl namentlich aber der Soda.

Saures schwefelsaures Natrium SO_4NaH wird wie das sehr ähnliche K salz dargestellt und bei der Bereitung von Salpetersäure (aus Chilisalpete Nebenprodukt erzielt.

Schwefligsaures Natrium. Das **saure** Salz SO_3NaH scheidet sich in farl Krystallen ab, wenn man in eine warme Lösung von Aetznatron oder Schwefeldioxyd bis zur Sättigung einleitet. Es reagirt schwach sauer und nach Schwefeldioxyd, indem es sich an der Luft allmählig zersetzt. — Das **trale** Salz SO_3Na_2 bildet sich, wenn man die heisse Lösung des vorige Natronlauge oder Soda im passenden Verhältniss vermischt und erkalten — Beide Salze gehen durch Aufnahme von Sauerstoff leicht in Sulfate (§ 314).

610. *Unterschwefligsaures Natrium* $S_2O_3Na_2$. Es entsteht, wenn eine Lösung von schwefligsaurem Natrium mit freiem Schwefel kocht (§ sowie auch durch allmählige Oxydation einer der Luft ausgesetzten Lö von *Schwefelnatrium* (vergl. §§ 560; 596).

[redacted]

besagt, findet es sich hauptsächlich in Chili sowie in einigen Districten von Peru, woselbst ein beinahe regenloses Klima die Ansammlung mächtiger Lager dieser leicht löslichen Verbindung ermöglicht hat.

Der rohe Chilisalpeter enthält stets fremde Bestandtheile beigemengt, namentlich Chlornatrium und schwefelsaures Natrium sowie die entsprechenden Kaliumsalze, meist auch kleine Mengen von Jodmetallen, daher die beim Raffiniren abfallenden Mutterlaugen zur Gewinnung von Jod sich eignen.

Eigenschaften: Das reine Natriumnitrat ist farblos und krystallisirt ohne Wasser in Rhomboëdern, welche so stumpf sind, dass sie fast wie Würfel aussehen (daher „kubischer" Salpeter). Es zieht an der Luft Feuchtigkeit an und löst sich in Wasser mit starker Abkühlung leicht auf. Bei gewöhnlicher Temperatur ist nicht viel mehr als ein gleiches, in der Siedehitze kaum das halbe Gewicht Wasser zur Lösung erforderlich. — In der Hitze verhält sich der Natronsalpeter ähnlich wie Kalisalpeter, mit brennbaren Substanzen verpufft er jedoch minder heftig, und zur Schiesspulverbereitung ist er schon seiner hygroskopischen Eigenschaft halber nicht tauglich. — Der Chilisalpeter dient zur Darstellung von Salpetersäure, statt des theuren Kalisalpeters, sowie auch zur Erzeugung dieses letztern, zu welchem Zweck man die wässrige Lösung des Salzes durch *Chlorkalium* zerlegt:

$$NO_3Na + KCl = NO_3K + NaCl.$$

Diese Zersetzung erfolgt zunächst nur unvollständig, derart, dass die gemischte Lösung in Wirklichkeit 4 Salze enthält. Kocht man die Lösung stark ein, so scheidet sich während des Verdampfens die unter den gegebenen Verhältnissen am schwersten lösliche Verbindung, nämlich *Kochsalz* zum grossen Theil aus. In der Kälte dagegen ist von den sämmtlichen vorhandenen Salzen das salpetersaure Kalium am wenigsten löslich, daher beim nunmehrigen Abkühlen nur solches auskrystallisirt. In der Lösung befindet sich schliesslich der Rest des Kochsalzes neben nur noch geringen Mengen salpetersaurer Salze. —

Landwirthschaftlich wichtig ist endlich die Anwendung des Chilisalpeters als Düngmittel, bezüglich deren auf § 178 verwiesen sei.

Chlorsaures Natrium ClO_3Na verhält sich dem chlorsaurem Kalium ganz ähnlich, ist aber weit leichter löslich und schwieriger darstellbar.

Unterchlorigsaures Natrium $ClONa$ theilt fast alle Eigenschaften der Kaliumverbindung, wird wie diese dargestellt und in gleicher Weise als Bleichflüssigkeit benutzt (§ 580).

612. Natrium und Phosphorsäure. — Von den Salzen der gewöhnlichen, 3basischen Phosphorsäure ist am bekanntesten und wichtigsten das

Einfach saure phosphorsaure Natrium PO_4Na_2H (*gewöhnliche phosphorsaure Natron*). Man erhält es, indem man gewöhnliche Phosphorsäure mit Natronlauge oder kohlensaurem Natrium bis zur schwach basischen Reaction versetzt und die Lösung zur Krystallisation abdampft. — Für die Darstellung im Grossen benutzt man statt reiner Phosphorsäure eine Lösung von saurem phosphorsauren Calcium, wie sie durch Behandlung der Knochenasche mit Schwefelsäure erzielt wird (§ 370[d]).

Das 2fach saure Calciumphosphat zersetzt sich mit Soda nach der Gleichung

$$(PO_4)_2\overset{II}{Ca}H_4 + 2CO_3Na_2 = CO_3\overset{II}{Ca} + CO_2 + H_2O + 2PO_4Na_2H,$$

liefert also unlösliches kohlensaures Calcium und lösliches Natriumphosphat, während gleichzeitig Wasser gebildet und Kohlendioxydgas entwickelt wird.

Eigenschaften: Das Salz krystallisirt mit $12 H_2O$ in grossen sichtigen Säulen des monoklinen Systems, ist in Wasser leicht lösli zeigt schwach basische Eigenschaften. Es verwittert schnell an der Lu verliert bei 100° das Krystallwasser vollständig. (Stärker erhitzt geht e Abspaltung von Wasser in *pyrophosphorsaures Natrium* über, vergl. § 3 Es wird als Arzneimittel gebraucht, findet sich im thierischen Körp Bestandtheil der Blutflüssigkeit) und in thierischen Ausscheidungen (Har

Zweifach saures phosphorsaures Natrium PO_4NaH_2 entsteht aus dem Salz, wenn man der Lösung Phosphorsäure hinzufügt und krystallisire Es verhält sich dem sauren Kaliumsalz (§ 582) ähnlich, reagirt sauer und lässt beim Glühen *metaphosphorsaures Natrium* (s. d.).

Das *normale* oder *neutrale phosphorsaure Natrium* PO_4Na_3 bildet sich man Phosphorsäure oder eines der sauren Salze mit soviel Natronlauge v dass die Flüssigkeit stark basische Reaction zeigt. Es krystallisirt in Prismen, zieht an der Luft Kohlensäure an und verwandelt sich in ein G von kohlensaurem und gewöhnlichem phosphorsauren Natrium.

613. *Pyrophosphorsaures Natrium.* Das wichtigste darüber ist bereits § wähnt worden.

Metaphosphorsaures Natrium PO_3Na (vergl. § 376). — Man erhält es du hitzen des 2fachsauren Salzes der gewöhnlichen Phosphorsäure, oder be durch Glühen des sogen. „Phosphorsalzes" (s. *phosphorsaures Natrium nium*). Es hinterbleibt als glasartig geschmolzene Masse, welche Metallo der Glühhitze leicht auflöst, indem sich alsdann Doppelverbindungen der 3ba Phosphorsäure erzeugen, z. B.:

$$PO_3Na \quad + \quad CaO \quad = \quad PO_4Na\overset{II}{Ca}.$$

Die hierbei entstehenden Salze von glasähnlichem Aussehn und oft ch ristischer Färbung können zur Erkennung der betreffenden Metalle bei Lö versuchen dienen. (Näheres darüber s. bei „Borax".)

Die Natriumsalze der *Arsensäure* (§ 411) sind denen der Phosphorsäure zusammengesetzt und zeigen entsprechendes Verhalten. Aehnliches gilt v Salzen der *Antimonsäure*, von denen sich das *pyroantimonsaure Natrium* durch Schwerlöslichkeit ausgezeichnet.

614. *Kieselsaures Natrium.* Im allgemeinen gilt darüber das bei

l meistens sehr unbeständig (§ 535). Das bekannteste und wichtigste Na-umborat: der sogen. **Borax** besitzt die oben angegebene Zusammensetzung l kann daher angesehen werden als das normale Salz einer 2basischen ure $B_4O_7H_2$, welche man Tetraborsäure genannt hat.

Diese für sich noch nicht dargestellte Säure lässt sich als das Produkt der wirkung von *Borsäureanhydrid* auf *Wasser* gemäss der Gleichung $2B_2O_3 + O = B_4O_7H_2$ betrachten; oder auch von der *gewöhnlichen Borsäure* ableiten, en man annimmt, dass 4 Molecüle derselben die Bestandtheile von 5 Molecülen sser abgeben: $4BO_3H_3 = B_4O_7H_2 + 5H_2O$.

Natürlicher Borax findet sich im Wasser einiger Seen Tibet's und China's st. Das daraus abgeschiedene unreine Salz führt den Namen **Tinkal**. iner Borax wird theils durch Umkrystallisiren des Tinkals gewonnen, meist r aus der natürlichen Borsäure bereitet, indem man dieselbe mit Sodalösung ht.

Eigenschaften: Der gewöhnliche, bei mittlerer Temperatur krystalli-e Borax entspricht der Zusammensetzung $B_4O_7Na_2 + 10H_2O$ und bildet nokline Prismen; bei 70° C. dagegen entstehen reguläre Octaëder mit nur $_5O$ („octaëdrischer Borax"). — Beim Erhitzen bläht sich das Salz unter lust des Krystallwassers stark auf, und es verbleibt die wasserfreie Ver-dung (**gebrannter Borax**) als weisse, poröse Masse. In der Glühhitze milzt sie zu einer durchsichtigen, zähen Flüssigkeit, die beim Erkalten sig erstarrt (**Boraxglas**). — Schmelzendes Boraxglas löst (ähnlich wie aphosphorsaures Natrium, § 613) **Metalloxyde** auf, indem sich glasartige pel-Borate erzeugen. Ihre oft charakteristische Färbung bietet ein werth-es Mittel zur Erkennung gewisser Metalle.

Versuch: Wird an einem Platindraht haftender Borax mittelst der Löth-flamme (§ 488) erhitzt, so bildet sich nach vorher eintretendem Aufschäumen klarer, farbloser Tropfen („Boraxperle"). — Nach Zusatz einer Spur *Kupfer-f* nochmals geschmolzen, färbt sich die Perle **blau**, durch *Chromoxyd* lebhaft n, durch *Manganoxyd* violett u. s. w.

Nicht selten **ändert** sich die Färbung, je nachdem man die Perle mehr den ren (sauerstoffarmen) oder den äusseren (sauerstoffreicheren) Theilen der mme aussetzt. Es beruht dies auf Reductions- und Oxydationsvorgängen, über näheres bei den betreffenden Metallen.

Die wichtige Anwendung des Borax beim **Löthen** der Metalle beruht auf, dass derselbe die in der Hitze entstehenden Oxydschichten auflöst somit eine (für das Anhaften des Löthmetalls unerlässliche) blanke rfläche erzeugt.

---

616. Von den (denen des Kaliums mehrentheils ähnlichen) **Sulfosalzen des** **riums** am bekanntesten ist das in schönen regulären Tetraëdern krystallisirende *ntimonsaure Natrium* SbS_4Na_3 oder *Schlippe'sche Salz*, dessen bereits an früherer le Erwähnung geschah (§ 436²).

---

617. Das Verhalten des Natriums gegen **Metalle** entspricht ganz dem des iums. — *Kalium* und *Natrium* unter sich geben eine bei gewöhnlicher Temperatur ige Legirung. — *Natriumamalgam* entsteht und verhält sich wie Kaliumamal-(§ 587).

Merkmale der Natriumverbindungen.

618. Fast sämmtliche Natriumverbindungen sind in Wasser leicht löslic

Zu den wenigen unlöslichen gehört das *pyroantimonsaure Natrium* § 433, daher dasselbe als Niederschlag entsteht, wenn man ein aufgelöstes Natrium mit pyroantimonsaurem Kalium versetzt.

Da Natriumplatinchlorid und weinsaures Natrium ebenfalls löslich sin so werden die Natriumverbindungen weder durch *Platinchlorid* noch dur *Weinsäure* gefällt (Unterscheidung von Kalium, § 588). — Der nicht leu tenden Flamme ertheilen die Natriumverbindungen eine intensiv gel Färbung; am empfindlichsten ist der Nachweis mittelst des Spectroskops, sie eine sehr lichtstarke, gelbe Linie erzeugen. Eine schwache Natriumli erblickt man durch den Spectralapparat fast immer, da die in der Atm sphäre schwebenden Staubtheilchen Spuren von Natriumverbindungen e halten.

Mittelst scharfer Instrumente bemerkt man, dass die Natriumlinie eigentli aus zwei, sehr nahe beisammen liegenden besteht.

Im Gegensatz zu denen des Kaliums haben die Natriumsalze meist gro Neigung Krystallwasser aufzunehmen. — Einige dieser Salze zeigen sehr sch die Erscheinung der übersättigten Lösung (§ 54): so das schwefelsaure und un schwefligsaure Natrium.

Allgemeinere Bedeutung des Natriums.

619. Dass Menschen und Thiere ohne dieses Metall nicht bestel können, darauf deutet schon das allgemeine Bedürfniss nach Kochsalz h Natriumsalze nicht weniger, als solche des Kaliums sind regelmässige B standtheile des thierischen Organismus und, wie Versuche ergeben haben, f die Functionen desselben durchaus unentbehrlich.

620. Bezüglich der Pflanzen ist die Frage, ob sie des Natriums u umgänglich bedürfen, noch nicht mit voller Bestimmtheit entschieden. Zu

unseren Kulturpflanzen lässt sich behaupten, dass sie — falls ihnen iumbedürfniss überhaupt zukommt — mit äusserst geringen Mengen lements sich begnügen, woraus sich ergibt, dass den Natriumver- n keineswegs eine solch wichtige Rolle bei den Wachsthumsvorgängen wie das bei den Kaliumverbindungen der Fall. — Es ist bemerkens- lass das dem Kalium in den meisten Beziehungen so ähnliche keineswegs im Stande ist, bezüglich der Functionen im Organismus tall zu ersetzen.

iglich gelegentlicher Wirksamkeit einer Düngung mit Natriumsalzen 600.

19. Rubidium 20. Cäsium

Rb = 85,4. Cs = 133.

Diese beiden Metalle kommen in der Natur ziemlich verbreitet, aber entlich sparsam und niemals im freien Zustande vor. Kleine Mengen bindungen finden sich als Begleiter von Kalium und Natrium in einigen uellen, Salzsoolen, zuweilen auch in der Asche von Pflanzen. Etwas aran sind gewisse Mineralien: so der Lepidolith mit etwa ½ Procent und der höchst seltene Pollux, welcher ein *Cäsium-Aluminiumsilicat*

Cäsium und Rubidium (sowohl als Elemente wie auch in ihren Verbin- sehr grosse Aehnlichkeit mit Kalium zeigen, so hat man sie lange Zeit ı: sie wurden erst 1860 von Bunsen und Kirchhoff durch Spectralanalyse und nach ihren charakteristischen Linien benannt. (Neben mehreren zeigt das Cäsium besonders deutlich zwei blaue, das Rubidium zwei inien).

21. Lithium

Li = 7.

. Auch das Lithium findet sich in spärlicher aber ziemlich allgemeiner ıng, ebenfalls meist in Gemeinschaft mit Kalium und Natrium. Es in verschiedenen Mineralquellen vor und spurenweise nicht selten in aschen (Taback, Runkelrübe), ohne doch einen regelmässigen Bestandtheil effenden Pflanzen zu bilden. Von lithiumhaltigen Mineralien ist der ith oder Lithionglimmer am bekanntesten.

metallische Lithium ist silberweiss, weich und so leicht, dass es auf n schwimmt (leichtestes aller Metalle, spec. Gew. = 0,59). Es zersetzt mit Lebhaftigkeit, aber ohne Entzündung und verhält sich überhaupt in tücken dem Natrium ähnlich. — Dies gilt auch im allgemeinen von den ıngen des Lithiums, welche meistens in Wasser leicht löslich sind. So *Chlorlithium* LiCl. *Phosphorsaures Lithium* PO_4Li_3 und *Kohlensaures Lithium* lösen sich dagegen nur schwierig und entstehen daher als Niederschläge, n Lithiumsalze mit phosphorsaurem oder kohlensaurem Natrium vermischt. r Hinsicht bildet das Lithium einen Uebergang zu den Metallen der genden Gruppe: *Calcium*, *Baryum* etc.)

Lithiumverbindungen färben die Flamme prachtvoll carminroth und ne tief rothe Spectrallinie (nebst einer schwächeren orangefarbenen). — alze dienen zuweilen als Arzneimittel.

Allgemeiner Charakter der Alkalimetalle.

623. ***Kalium*** und ***Natrium*** nebst den seltneren Elementen ***Rubi*** ***Cäsium***, ***Lithium*** müssen ihren vielfach übereinstimmenden Eigenschaften zu einer natürlichen Gruppe gezählt werden, welche man die Gruppe Alkalimetalle nennt. — Das Wort „Alkali" ist arabischen Urspr und bedeutet ursprünglich soviel wie Pflanzenasche. Nachher bezeicl man damit die Hydroxyde von Kalium und Natrium, indem diese oft einander verwechselt und erst später als „vegetabilisches" und „mineralis Alkali unterschieden wurden. Gegenwärtig versteht man unter Alka die Hydroxyde (zuweilen auch die Oxyde) aller der oben genannten Me

Da die Alkalien unter allen Hydroxyden den Charakter der Basei deutlichsten zeigen, so gebraucht man das Wort „alkalisch" oft zur zeichnung stark basischer Eigenschaften überhaupt. Man spricht z. B. „alkalischer Reaction" (statt „basischer Reaction") auch bei solchen stanzen, welche ohne zu den eigentlichen Alkalien zu gehören, denselben b lich der basischen Eigenschaften nahe kommen.

Die Metalle der Alkalien sind insgesammt ausgezeichnet durch ger spec. Gewicht, leichte Schmelzbarkeit und ausnehmend leichte Oxydirba Sie lassen sich leicht entzünden und zersetzen das Wasser sehr hefti Bezüglich der Verbindungen dieser Metalle ist namentlich zu bemerken, ihre Oxyde und Hydroxyde sämmtlich leicht löslich sind, was bei den üb nur selten der Fall ist. Auch die kohlensauren und phosphorsauren A salze lösen sich in Wasser leicht auf (mit Ausnahme der Lithiumverbindu während die normalen Phosphate und Carbonate aller übrigen Metalle s wie unlöslich sind.

Alkalimetrie; Massanalyse.

[redacted]

bige Menge Aetzkali ebenfalls mit Wasser auf 1 Liter gebracht: so ide Lösungen, zu gleichen Raumtheilen gemischt, stets eine gegen Lack-ale Flüssigkeit erzeugen; wird aber von der einen oder der anderen ich nur ein Tropfen zu viel angewandt, so muss sich sofort dieser Ueber-ch die Art seiner Wirkung auf Lackmus verrathen. — Lösungen, welche annte Mengen einer chemisch wirksamen Verbindung enthalten, nennt llgemeinen „titrirte Lösungen"; wenn die gelösten Mengen, wie in n Beispiel, genau den atomistischen Verhältnissen (in Grammen pro Liter) n, so heissen sie Normallösungen. Ein besonderer Zweig der quanti-nalyse: die Massanalyse oder das „Titrirverfahren" führt diese weil man dabei mit abgemessenen Mengen titrirter Flüssigkeiten oder ungen operirt.

Die Alkalimetrie ist eine specielle Anwendung des Titrirverfahrens. en Erläuterung mögen folgende Beispiele dienen, wobei vorausgesetzt lass uns eine richtig bereitete Normallösung von *Schwefelsäure* und eine 1 von *Aetzkali* zu Gebote stehe.

soll die unbekannte Menge von *Kaliumhydroxyd* in einer Kalilauge er-rden. — Wir versetzen die zu prüfende Flüssigkeit (oder einen abge-Theil ihres zuvor ermittelten Gesammtvolums) mit etwas Lackmus-id lassen aus einer nach metern getheilten Röhre, n Bürette (Fig. 39) durch s Lüften des Quetschhahnes efelsäure hinzufliessen. So-eine Spur freier Basis vor-, wird die Flüssigkeit blau er doch nach vorübergehen-ng beim Umrühren wieder en; sobald aber alle Basis ist, wird die einfliessende dauernde Röthung zu Wege nd da ein Tropfen hierzu lässt sich der Neutrali kt mit grosser Schärfe er-Da 1 Liter Normalsäure wefelsäure enthaltend) nicht nicht weniger als 112 g zkali zu neutralisiren ver-rd 1 ccm derselben $^{112}/_{1000}$ = tzkali beanspruchen. Haben i unserm Versuch beispiels-ccm Säure verbraucht, so dieses mit Sicherheit an, 0,112 oder 1,736 g reines der geprüften Flüssigkeit waren.

Fig. 39.

die zu prüfende Flüssigkeit neben Aetzkali noch anderweitige Bestand-Chlorkalium, schwefelsaures Kalium u. s. w. enthält, so wird, wofern engungen neutral reagiren, an der Sache gar nichts geändert. Man durch das Titrirverfahren auch in unreinen Lösungen die Menge rmitteln und ihren Gehalt nach Procenten feststellen. — Ist die Sub-

stanz in festem Zustand gegeben, so wird eine gewogene Menge in Wasser g
löst und übrigens wie früher verfahren.

2) Genau wie Aetzkali kann Aetznatron mittelst Normalsäure titrirt werde
Da aber das Molecülgewicht des Natriumhydroxyds ein anderes ist, als das d
Kaliumhydroxyds, so wird man zur Neutralisation gleicher Gewichtsmengen dies
Basen keineswegs gleiche Säuremengen verbrauchen. Vielmehr wird ein bestimmt
Volum Normalsäure, dessen Verbrauch eine bestimmte Menge der *Kaliumverbindu*
anzeigt, eine bestimmte andere Menge der *Natriumverbindung* durch Neutralisati
zur Anzeige bringen. — Nennen wir die Zahl 0,112 (d. h. diejenige Menge Aet
kali, welche durch 1 ccm Normalsäure neutralisirt und angezeigt wird) den „Kal
titer" der Säure, so wird ihr „Natrontiter" ein anderer sein — und zwar si
wie hoch belaufen?

3) Ein sogen. Seifenstein, d. i. rohes Aetznatron (welches als Beimengung
nur neutrale Salze enthalten soll) sei auf den Gehalt an reiner Basis zu prüfe
— Wir lösen 10 g davon in Wasser, verdünnen die Flüssigkeit auf 1 Liter u
verwenden 50 ccm der gehörig gemischten Flüssigkeit zur Titrirprobe. Die Ne
tralisation erfordere 5 ccm Normalsäure; wieviel *Natriumhydroxyd* wird dadurch a
gezeigt? — wieviel p. Ct. reines Aetznatron enthält mithin unser Seifenstein?

4) Da Pottasche und Soda ganz wie Aetzkali und Aetznatron Säuren ne
tralisiren (indem die ausscheidende Kohlensäure als flüchtiges Anhydrid entweicht
so können diese kohlensauren Salze genau wie die Basen titrirt werden. Aus d
Gleichungen:

$$CO_3Na_2 + SO_4H_2 = SO_4Na_2 + CO_2 + H_2O$$
$$CO_3K_2 + SO_4H_2 = SO_4K_2 + CO_2 + H_2O$$

berechnet sich leicht, wieviel Soda und wieviel Pottasche durch ein bestimmtes Ge
wicht Schwefelsäure — mithin auch durch ein bestimmtes Volum Normalsäu
— unter Austreibung der Kohlensäure neutralisirt wird. Da 1 Molecü
(= 98 Gew. Th.) *Schwefelsäure* 1 Molecül (= 106 Gew. Th.) *kohlensaures Natriu*
— oder statt dessen 1 Molecül (= 138 Gew. Th.) *kohlensaures Kalium* sättigt, s
wird 1 ccm Normalsäure ($^{98}/_{1000}$ g Schwefelsäure enthaltend) die Neutralisation v
$^{106}/_{1000}$ g reiner Soda oder $^{138}/_{1000}$ g reiner Pottasche bewirken, d. h. m. a. W.:

Beispiel: Eine x g Soda enthaltende Probe erscheine, durch Lackmus gefärbt, nach Zusatz von 20 ccm Normalsäure stark roth. Nach Verjagung der Kohlensäure wird mit Normalkalilösung rückwärts titrirt bis eben blau. Der Verbrauch an Normalätzkali betrage 4 ccm. — Da 4 ccm dieser Lösung 4 ccm Normalsäure neutralisiren, so entfallen auf die Neutralisation der Soda: 20 minus 4 = 16 ccm Normalsäure. 1 ccm Normalschwefelsäure entspricht ein für allemal (s. o.) dem Vorhandensein von 0,106 g reiner Soda; — folglich ist die gesuchte Menge x = 0,106 × 16 = 1,696 g.

Da die Methode des „Rückwärtstitrirens" zugleich den Vortheil bietet, dass der Farbenübergang von Roth nach Blau sich schärfer beobachten lässt als der umgekehrte, so macht man davon nicht blos bei Gegenwart von Kohlensäure Gebrauch, sondern pflegt sie auch bei der Prüfung der ätzenden Alkalien (statt des vorhin beschriebenen, anscheinend einfacheren Verfahrens) einzuhalten. —

An Stelle der Normalschwefelsäure kann man selbstverständlich auch andere Titerflüssigkeiten benutzen, z. B. Normalsalpetersäure, Normaloxalsäure. (Letztere ist besonders bequem in der Anwendung, weil die Oxalsäure, als krystallisirte und luftbeständige Substanz, stets constanten Gehalt zeigt und sich leicht genau abwägen lässt.)

626. Wie ferner ersichtlich, gibt die Umkehrung des alkalimetrischen Verfahrens ein einfaches Mittel an die Hand, den Säuregehalt einer Flüssigkeit etc. rasch und genau zu erfahren, und in der That finden Normalalkalilösungen häufige Anwendung zur Werthsbestimmung der Säuren (Acidimetrie).

Die Methoden der Massanalyse sind unvermeidlich mit kleinen Messungsfehlern behaftet, die naturgemäss um so mehr ins Gewicht fallen, je concentrirter die Flüssigkeiten. Man benutzt daher statt der vorstehend beschriebenen Normallösungen oft (nach bestimmtem Verhältniss) verdünntere Titrirflüssigkeiten, z. B. $^1/_5$-, $^1/_{10}$- oder $^1/_{20}$-Normallösung. — Dasselbe leisten auch willkührlich verdünnte Lösungen, wofern man deren Wirkungswerth durch besondere Versuche ein für allemal feststellt; doch ist alsdann die Art der Berechnung natürlich nicht ganz sehr so einfach.

Ammonium

NH_4 = 18.

627. Ammoniumtheorie. Aus § 213 wissen wir, dass das Ammoniak NH_3 grosse Neigung besitzt, sich mit Säuren direct zu vereinigen. Die daraus hervorgehenden Verbindungen haben wir ihrer salzähnlichen Eigenschaften halber „Ammoniaksalze" genannt. Ihre Aehnlichkeit mit gewissen Metallsalzen ist in der That so gross, dass man sich zu der Vermuthung berechtigt hält, es sei in den Ammoniaksalzen, wenn nicht ein wirkliches Metall, so doch eine metallähnliche Substanz vorhanden.

Es verhält sich z. B. der „Salmiak" — den wir seiner Entstehungsweise zufolge als *Chlorwasserstoff-Ammoniak* NH_3.HCl betrachtet haben — dem *Chlorkalium*, *Chlornatrium*, kurz einem wahren Metallchlorid in vielen Stücken so ähnlich, dass wir nicht umhin können, ihn ebenfalls als ein „Chlorid" anzusehen, und zwar für das Chlorid einer Substanz, welche in ihren chemischen Eigenschaften den Metallen nahe stehen muss. Schreiben wir die obige Formel in die eines Chlorids um, so lehrt uns die Gleichung

$$NH_3 . HCl = NH_4 . Cl$$

dass dasjenige, was im Salmiak gewissermassen die Metallrolle spielt, nicht anders sein kann wie die Elementengruppe NH_4. — Die Verbindung des Ammoniaks mit Salpetersäure: $NO_3H . NH_3$, welche wir seither *„salpetersaures Ammoniak"* genannt haben, verhält sich sehr ähnlich dem *salpetersauren Kalium* NO_3K; schreiben wir wiederum unsere Verbindung nach Art eines wahren Nitrats:

$$NO_3H . NH_3 = NO_3 . NH_4,$$

so wird ersichtlich, dass sich die Zusammensetzung des salpetersauren Ammoniaks von der des gewöhnlichen Salpeters nur dadurch unterscheidet, dass ersteres an Stelle von Kalium die Elementengruppe NH_4 besitzt.

Ganz ebenso bei den übrigen Ammoniakverbindungen. Das Wesen der Ammoniakverbindungen, ihre Zersetzungsweise mit anderen Substanzen erklärt sich weit einfacher, wenn wir in ihnen nicht mehr Ammoniak als solches, sondern die Elementengruppe NH_4 annehmen. Da diese Gruppe demnach wie ein Radical (§ 498) sich verhält und bei Verbindungen und Zersetzungen die Rolle eines einfachen Stoffes übernimmt, so hat man ihr den einfachen Namen *Ammonium* gegeben.*) Die Ammoniakverbindungen betrachten wir daher fortan als Verbindungen des Ammoniums.

628. Eigenschaften des Ammoniums. Von dem *Cyan* (§ 498), welches ebenfalls als Radical fungirt, unterscheidet sich das Ammonium wesentlich dadurch, dass ersteres die chemischen Eigenschaften der Haloide, letzteres die der Metalle theilt. Während übrigens das Cyan leicht für sich darstellbar ist, ist dies beim Ammonium noch nicht gelungen, da es aus seinen Verbindungen nicht abgeschieden werden kann, ohne sich alsbald zu zersetzen. Indessen ist die Existenz des Ammoniums und seine metallähnliche Natur dadurch erwiesen, dass man es in amalgamartiger Legirung mit Quecksilber erhalten kann.

Bringt man Natriumamalgam (§ 617) mit der Auflösung irgend eines Metallchlorides zusammen, so bildet sich im allgemeinen Chlornatrium und

Stickstoffatoms mit 4 Atomen des einwerthigen Wasserstoffs 1 freie Verwandtschaftseinheit erübrigt. — Da der Stickstoff mit 3 Atom Wasserstoff die gesättigte (§ 40) und sehr beständige Verbindung *Ammoniak* eingeht, so erscheint es ferner begreiflich, dass die gleichsam „übersättigte" Verbindung NH_4 (d. i. freies *Ammonium*) wesentlich unbeständiger und zur Rückbildung von Ammoniak sehr geneigt ist.

630. Ammonium und Sauerstoff. Nach Analogie der übrigen Ammoniumverbindungen wäre die Existenz von

Ammoniumoxyd $(NH_4)_2O$ zu erwarten, welche Verbindung dem Kaliumoxyd K_2O entspräche, jedoch bis jetzt nicht bekannt ist. — Ebensowenig gelang es,

Ammoniumhydroxyd $(NH_4)HO$, d. i. die dem Aetzkali KHO entsprechende Verbindung für sich darzustellen. Indessen ist man berechtigt, die wässrige Lösung des *Ammoniaks* (also den Salmiakgeist, § 210) als eine Auflösung von Ammoniumhydroxyd zu betrachten, indem man sich solches entstehend denkt nach der Gleichung:

$$\underset{\text{Ammoniak}}{NH_3} + \underset{\text{Wasser}}{H_2O} = \underset{\text{Ammoniumhydroxyd.}}{(NH_4)HO}$$

Wir wollen diese Annahme beibehalten, weil sie die basischen Eigenschaften und überhaupt das dem Aetzkali vielfach so ähnliche Verhalten des Salmiakgeists am besten erklärt.

Freilich ist das Ammoniumhydroxyd auch in seiner Lösung sehr wenig beständig, denn bekanntlich dunstet der Salmiakgeist schon bei gewöhnlicher Temperatur *Ammoniak* fortwährend ab und hinterlässt zuletzt reines *Wasser* - ein Vorgang, den wir uns durch Rückwärtszerlegung des Hydroxyds erklären müssen:

$$(NH_4)HO = NH_3 + H_2O.$$

631. Das Ammoniumhydroxyd verhält sich als sehr starke Basis, welche die Wirkung der stärksten Säuren vollständig aufzuheben vermag. Bringt man z. B. Schwefelsäure mit hinlänglich viel Salmiakgeist zusammen, so bildet sich unter bedeutender Erhitzung normales schwefelsaures Ammonium, welches ohne Wirkung auf Lackmus ist:

$$\underset{\text{Schwefelsäure}}{SO_4H_2} + \underset{\text{Ammoniumhydroxyd}}{2(NH_4)HO} = \underset{\text{Schwefelsaures Ammonium}}{SO_4(NH_4)_2} + \underset{\text{Wasser.}}{2H_2O}$$

Ganz ähnlich wie Kaliumhydroxyd (§ 559) ist auch das Ammoniumhydroxyd im Stande, die Salze schwächerer Basen zu zerlegen, indem es unter Bildung eines Ammoniumsalzes das betreffende Hydroxyd als Niederschlag abscheidet; z. B.:

$$\underset{\text{Schwefelsaur. Zink}}{SO_4Zn} + \underset{\text{Kaliumhydroxyd}}{2KHO} = \underset{\text{Schwefelsaur. Kalium}}{SO_4K_2} + \underset{\text{Zinkhydroxyd}}{ZnH_2O_2}$$

$$SO_4Zn + \underset{\text{Ammoniumhydroxyd}}{2(NH_4)HO} = \underset{\text{Schwefelsaur. Ammonium}}{SO_4(NH_4)_2} + ZnH_2O_2$$

Auf Grund dieses Verhaltens wird Ammoniumhydroxyd (Salmiakgeist) häufig statt Kali- oder Natronlauge benutzt, um Metalle aus ihren Lösungen auszufällen.

632. Ammonium und Schwefel geben Verbindungen, die denen des Kaliums durchaus entsprechen:

Einfach-Schwefelammonium, Ammoniumsulfid $(NH_4)_2S$ entsteht directe Vereinigung von ***Ammoniakgas*** und ***Schwefelwasserstoff*** bei ni Temperatur: $2NH_3 + H_2S = (NH_4)_2S$ und bildet farblose Krystall sich unter Zersetzung sehr leicht verflüchtigen. Eine wässrige Lösun Schwefelammonium erhält man, wenn man in Ammoniakflüssigkeit Schwefelwasserstoff einleitet, oder besser durch Vermischen des Salmiak mit einer (die gleiche Quantität Ammonium enthaltenden) Lösung von A niumhydrosulfid (s. u.):

$$\underset{\textit{Ammoniumhydroxyd}}{(NH_4)HO} + \underset{\textit{Ammoniumhydrosulfid}}{(NH_4)HS} = \underset{\textit{Ammoniumsulfid}}{(NH_4)_2S} + \underset{\textit{Wasser.}}{H_2O}$$

Die Lösung des Schwefelammoniums ist ungefärbt, wird aber an de bald gelb und schliesslich unter Abscheidung von Schwefel wieder f (s. w. u.). — Schwefelammonium wird in der analytischen Chemie sehr l benutzt; namentlich dient es dazu, diejenigen Metalle aus ihren Lös als Schwefelmetalle abzuscheiden, welche durch Schwefelwasserstoff nicht gefällt werden:

$$\underset{\textit{Schwefelsaures Eisen}}{SO_4Fe} + \underset{\textit{Ammoniumsulfid}}{(NH_4)_2S} = \underset{\textit{Schwefeleisen}}{FeS} + \underset{\textit{schwefelsaures Ammonium.}}{SO_4(NH_4)_2}$$

Schwefelammonium bringt mithin dieselbe Wirkung hervor, wie Sch wasserstoff bei Gegenwart einer Basis (vergl. § 345).

Ammoniumhydrosulfid $(NH_4)HS$ (***Ammoniumsulfhydrat***) entsteht ***Ammoniak*** und ***Schwefelwasserstoff***, wenn letzterer vorwaltet:

$$NH_3 + H_2S = NH_4HS.$$

Es kann in Krystallen erhalten werden, wenn man eine alkohol Ammoniaklösung mit Schwefelwasserstoff sättigt. Zur Bereitung der wäss Lösung leitet man Schwefelwasserstoff in Salmiakgeist ein, so lange da noch absorbirt wird.

[redacted]

Ammoniumsalze

(gleichbedeutend: „Ammoniak-" oder „Ammonsalze").

Haloïdsalze:

633. *Chlorammonium* NH_4Cl (= *Chlorwasserstoff-Ammoniak* NH_3, HCl; *almiak*). — Bildungsweise: Ammoniak und Chlorwasserstoffgas erzeugen ei ihrer (von starker Erhitzung begleiteten) Vermischung dichte Nebel von hlorammonium, das sich schliesslich als weisse Salzmasse absetzt (§ 214). almiakgeist, mit Salzsäure neutralisirt, gibt eine wässrige Lösung des Salzes, oraus es durch Abdampfen im festen Zustand zu erhalten ist. — Aus den mmoniakhaltigen Produkten der trocknen Destillation, am häufigsten aus em sogen. Gaswasser der Steinkohlen (§ 480) wird auf letztere Weise der almiak im Grossen gewonnen. Früher bezog man ihn meist aus Aegypten*), oselbst er noch gegenwärtig und zwar aus Kameelmist hergestellt wird. ieser Mist (der dort als Heizmaterial dient) setzt einen salmiakreichen uss ab, aus dem man durch Sublimation die reine Verbindung gewinnt.

Fertig gebildet trifft man den Salmiak in vulkanischen Gegenden zuweilen n; als ein Produkt der Verwesung organischer Substanzen in Gegenwart von hlormetallen kann er auch in der Ackererde sich vorfinden.

Eigenschaften: Chlorammonium ist weiss, geruchlos, von scharf alzigem Geschmack, in Wasser (unter starker Temperaturerniedrigung) leicht öslich. Es verflüchtigt sich beim Erhitzen ohne zu schmelzen; durch Verichtung der Dämpfe (Sublimation) erhält man es wieder im festen Zustand. er im Grossen sublimirte Salmiak bildet compacte Stücke von faserigem nsehen. Aus wässriger Lösung krystallisirt er in kleinen Octaëdern (oder uch Würfeln), die meistens zu federartigen Formen gruppirt sind.

Beim Erhitzen erfährt der Salmiakdampf eine partielle Zersetzung (Dissoiation, § 144) in *Ammoniak* und *Chlorwasserstoff*, die aber beim Sinken der Temeratur wieder zu der ursprünglichen Verbindung zusammentreten.

Verwendung: Der Salmiak ist eines der am häufigsten gebrauchten mmoniumsalze; er dient als geschätztes Arzneimittel, zur Darstellung von mmoniak und Salmiakgeist (§§ 206; 211), sowie vieler anderer Ammoniakräparate. Man gebraucht ihn ferner zu Kältemischungen, namentlich aber eim Löthen der Metalle, da er ähnlich wie Borax (§ 615) eine blanke Metallläche erzeugt.

Die Wirkung beruht darauf, dass mit oxydirten Metallen erhitzter Salmiak — nter Verflüchtigung von Wasser und Ammoniak — Metallchloride erzeugt man vergl. § 206). Diese sind meistens leicht schmelzbar und in starker Hitze t ebenfalls flüchtig.

634. *Bromammonium* NH_4Br und *Jodammonium* NH_4J sind dem Salmiak ähnch und finden in der Photographie Anwendung.

Fluorammonium NH_4Fl wird aus Ammoniak und Flusssäure dargestellt, ist icht zu verflüchtigen, greift das Glas stark an und dient mitunter statt Flussäure zum Aufschliessen von Silicaten (§ 522).

Cyanammonium NH_4Cy (= NH_4CN). Diese sehr flüchtige, giftige und wenig eständige Verbindung bildet sich u. a. beim Zusammentreffen von Ammoniak mit

*) Der Name „Salmiak" (= Sal Ammoniacum) soll daher rühren, dass auf er Oase des Jupiter Ammon im nördlichen Afrika schon in den ältesten eiten dies Salz producirt wurde.

glühender Kohle — daher man beim Verkohlen stickstoffhaltiger organischer Substanzen oft einen deutlichen Geruch nach Blausäure wahrnimmt.

Sauerstoffsalze:

635. *Salpetersaures Ammonium* NO_3NH_4. Darstellung: Salpetersäure wird mit Salmiakgeist oder kohlensaurem Ammoniak (s. d.) neutralisirt und zur Krystallisation abgedampft. — Das Salz ist dem Kalisalpeter isomorph, zerfliesslich und löst sich in Wasser ausnehmend leicht, mit beträchtlicher Abkühlung (daher Verwendung zu Kältemischungen). Schmilzt in linder Hitze und zersetzt sich sodann geradauf zu *Wasser* und *Stickoxydul*, wesshalb es zur Darstellung dieses Gases benutzt wird (§ 179). Auf glühenden Kohlen verpufft es mit röthlicher Flamme.

Salpetrigsaures Ammonium NO_2NH_4 wird durch Einleiten salpetriger Dämpfe in Ammoniakflüssigkeit erhalten, bildet farblose Krystalle und zerfällt (auch in wässriger Lösung) bei gelinder Wärme in *Wasser* und *Stickstoff*: $NO_2NH_4 = 2H_2O + 2N$. Der interessanten Entstehungsweise dieser Verbindung bei Oxydations- und Verdunstungsvorgängen — wodurch dasselbe eine gewisse Bedeutung für die Ernährung der Pflanzen gewinnt — wurde schon früher gedacht (§§ 197; 216).

636. *Schwefelsaures Ammonium* (*normales*) $SO_4(NH_4)_2$, bekannter unter dem Namen ***schwefelsaures Ammoniak***, lässt sich durch Neutralisation von Salmiakgeist oder kohlensaurem Ammoniak mit Schwefelsäure erhalten und wird im grossen Massstab aus den ammoniakalischen Produkten der trockenen Destillation: aus Gaswasser etc. gewonnen, indem man dieselben mit Schwefelsäure sättigt. — Es findet sich als Begleiter des Salmiaks in vulkanischen Gegenden, und kleine Mengen bilden sich in der Ackererde bei der Verwesung stickstoffhaltiger Substanzen in Gegenwart von Sulfaten.

Eigenschaften: Farblose, wasserfreie Krystalle, die denen des Kaliumsulfats isomorph sind. Schmilzt beim Erhitzen und verflüchtigt sich in höherer Temperatur unter Zersetzung (zu Ammoniak, Wasser, Stickstoff und schwefligsaurem Ammonium). — Man gebraucht schwefelsaures Ammoniak

...weg „Ammonium" genannt wird. Dies Salz ist seiner Zusammensetzung ...äss als eine Doppelverbindung von *normalem* plus *saurem Ammoniumcar*...*at* nach der Formel $CO_3(NH_4)_2 + 2CO_3(NH_4)H$ zu betrachten.*) Es ...d im Grossen dargestellt, indem man *Salmiak* (oder schwefelsaures Am...nium) mit *kohlensaurem Calcium* (Kreide, Kalkstein etc.) mengt und er...t, wobei unter Hinterlassung von *Chlorcalcium* (resp. Gyps) die neue ...bindung sublimirt und als harte, durchscheinend weisse Masse sich ab...t. — Das kohlensaure Ammoniak ist sehr flüchtig, riecht und schmeckt ...k nach Ammoniak und löst sich in Wasser leicht auf. An der Luft ver...tern die festen Stücke allmählig, indem sie Ammoniak und Kohlendioxyd ...lieren und schliesslich in ein weisses Pulver von saurem Ammoniumcar...nat zerfallen.

638. Kohlensaures Ammonium bildet den gewöhnlichen Bestandtheil der ...m Erhitzen stickstoffhaltiger Pflanzen- u. Thiersubstanzen sich ergebenden ...moniakprodukte, und da man die Verbindung u. a. durch Destillation ... Knochen, Horn u. s. w. gewann, so erklärt sich der alte Namen ...irschhornsalz". — Wie bei der trockenen Destillation, so tritt auch bei ... Verwesung und Fäulniss das Ammoniak meist in dieser Form auf. ...lender Urin beispielsweise veranlasst (durch seinen Gehalt an stickstoff...ltigem *Harnstoff*) eine reichliche Bildung von kohlensaurem Ammoniak, ...shalb er mitunter zur Gewinnung dieses Salzes benutzt wird. Auch der ...mmoniakgehalt der Atmosphäre (§ 216) ist wenigstens zum Theil an Kohlen...ure gebunden.

639. ***Phosphorsaures Ammonium.*** Die Ammoniumsalze der Phosphor...ure sind denen des Kaliums in ihrer Zusammensetzung entsprechend, in ...en Eigenschaften ähnlich und auf ähnliche Weise darstellbar. Beim Glühen ...rden sie sämmtlich zersetzt unter Hinterlassung glasiger (*Meta-*) *Phosphor*...*ure*. — Wichtiger als die reinen Ammoniumphosphate sind gewisse Doppel...rbindungen, so z. B. das unter dem Namen „Phosphorsalz" bekannte

Phosphorsaure Natrium-Ammonium $PO_4Na(NH_4)H$. Die Verbindung ... mitunter im Guano enthalten und kann aus gefaultem Harn in Menge ...wonnen werden. Künstlich erhält man sie am bequemsten aus gewöhn...chem *phosphorsauren Natron* und *Salmiak*, indem man diese Salze in Wasser ...t und zur Krystallisation abdampft, wobei Chlornatrium in der Mutterlauge ...rbleibt. — Das Phosphorsalz bildet grosse durchsichtige Krystalle, welche ...im Erwärmen ihr Krystallwasser ($4H_2O$) verlieren und in der Glühhitze ...ter Austritt von Ammoniak und Wasser *metaphosphorsaures Natrium* PO_4Na

---

*) Neueren Untersuchungen zufolge ist die Zusammensetzung der trockenen ...rbindung etwas anders und durch einen Mindergehalt von 2 At. *Wasserstoff* u. ... At. *Sauerstoff* von der oben angegebenen unterschieden. Es scheint darin statt ... normalen Carbonats eine eigenthümliche (durch Fehlen von H_2 und O von ...zterem abweichende) Substanz enthalten zu sein, welche man *carbaminsaures* ...nium genannt hat. — Für unsere Betrachtungen darf dieser Umstand ver...ässigt werden, da carbaminsaures Ammonium bei Gegenwart von *Wasser* als... in kohlensaures Ammonium übergeht: also wenigstens die wässrige Lösung ...ses Salzes ein der obigen Formel entsprechendes Verhalten zeigt.

hinterlassen. Die § 613 geschilderten Eigenschaften letzterer Verbi bedingen die Verwendung des Phosphorsalzes bei Löthrohrversuchen.

640. *Kieselsaures Ammonium* scheint weder für sich noch in welchen Silicaten zu existiren.

641. *Cyansaures Ammonium* $CyONH_4$ oder $CNONH_4$ (dem cyans Kalium § 581 entsprechend) ist dadurch merkwürdig, dass es sich lei einen Stoff von genau derselben Zusammensetzung aber ganz anderen I schaften: nämlich in *Harnstoff* verwandelt. (Näheres hierüber im organi Theil). — Zwei oder mehrere Substanzen, wenn sie bei gleicher Zusan setzung wesentlich abweichende Eigenschaften besitzen, heissen iso Verbindungen.

Sulfosalze:

642. Das basische Sulfid *Schwefelammonium* und die starke Sulf *Ammoniumhydrosulfid* erzeugen (ganz wie die entsprechenden Kaliumv dungen § 561) mit den sauren Sulfiden des *Arsens*, *Antimons*, sowie gewisser Metalle (*Zinn* z. B.) lösliche Sulfosalze. Da unterschiedliche a Metallsulfide (*Schwefelblei*, *Schwefelquecksilber* etc.) in Schwefelammonium nicht lösen, so wird dies Verhalten häufig benutzt, die betreffenden bei Analysen von einander zu trennen.

Die Sulfosalze des Ammoniums sind denen von Kalium und Natrium i gemeinen sehr ähnlich. Wir erwähnen als Beispiel

Sulfocyansaures Ammonium $CySNH_4$, bekannter unter dem Namen *Rh ammonium* (§ 507), welches auf verschiedene Weise (z. B. durch Erwärmen von *säure* mit gelbem *Schwefelammonium*) erhalten werden kann und auch unte Destillationsprodukten der Steinkohlen sich findet. Das aus solchen Prod bereitete unreine schwefelsaure Ammoniak („Rohammoniak"), wie es zu Düng zwecken gebraucht wird, enthält zuweilen nicht unbeträchtliche Mengen Rh ammonium — was in sofern Beachtung verdient, als man von dieser Verbin höchst nachtheilige Wirkungen auf die Vegetation beobachtet hat.

[redacted]

2) Metalle der alkalischen Erden.

22. Calcium

Ca = 40.

Vorkommen: Nächst Sauerstoff, Silicium und Aluminium findet alcium am reichlichsten von allen Elementen; freilich niemals un- sondern in Form von Salzen. Hier sei nur vorläufig darauf hin- dass Kalkstein, Marmor, Kreide nichts anderes sind als *kohlen- cium*; der kaum minder verbreitete Gyps: *schwefelsaures Calcium*. ıassenhaft finden sich *Calciumphosphate* (Apatit, Phosphorit), *Fluor-* lussspath) und *Chlorcalcium*. *Silicate* des Calciums betheiligen sich ı ganzer Gebirge. — Näheres bei den einzelnen Verbindungen.

tellung: Durch Erhitzen seiner Sauerstoffverbindungen mit Kohle 55°) das Element abzuscheiden, ist bis jetzt nicht gelungen. ; es am besten durch Elektrolyse von geschmolzenem *Chlorcalcium*; ; das Metall als solches keinerlei Anwendung.

ıschaften: Das Calcium besitzt die Farbe des Messings, starken Metall- ehnbar und hat das spec. Gew. 1,6. An trockner Luft hält es sich un- an der gewöhnlichen, feuchten wird es rasch oxydirt. Mit *Wasser* in entwickelt es lebhaft *Wasserstoffgas*, indem es sich (ohne Entzündung) *ydroxyd* verwandelt. Es schmilzt in der Glühhitze und verbrennt bei mit glänzendem Licht.

Verbindungen des Calciums.

n, wie auch die übrigen zu dieser Gruppe gehörigen verhalten sich als :e Elemente (§ 39).

alcium und Sauerstoff. Man kennt ein Oxyd CaO und ein CaO_2.

ɜres ist sehr unbeständig und kann nur durch Einwirkung von Wasser- yd auf das Oxyd CaO erhalten werden.)

Calciumoxyd CaO

(*Kalk*, *gebrannter Kalk*, *Aetzkalk*, *Kalkerde*).

seinen Eigenschaften zufolge in der Natur nicht bestehen, bildet Verbrennen des Metalls und wird dargestellt, indem man ge- umsalze durch Glühhitze zersetzt.

etersaures Calcium zersetzt sich beim Glühen (nach Art der meisten 175) in folgender Weise:

$$(NO_3)_2Ca = CaO + 2NO_2 + O.$$

it häufiger (und für die Gewinnung des Kalks im Grossen aus-) bedient man sich des kohlensauren Salzes. *Kohlensaures Calcium* ı in starker Glühhitze geradauf in *Kohlendioxyd* und *Calciumoxyd*:

$$CO_3Ca = CO_2 + CaO.$$

lt es sich um Gewinnung von ganz reinem Calciumoxyd, so be- weissen Marmor oder Kalkspath; für die Verwendung im Grossen, sse Beimengungen nicht schaden, bereitet man das Calciumoxyd

durch Brennen gewöhnlicher Kalksteine in eigens construirten Oefen (I öfen), daher die Bezeichnung „gebrannter Kalk".

Eigenschaften: Das Calciumoxyd bildet eine weisse oder grauw amorphe Masse von erdigem Ansehn. Es ist in der stärkst erreichb Hitze weder schmelzbar noch flüchtig, besitzt einen heftig brennenden schmack und zieht, als kräftig basisches Oxyd, mit grosser Begierde W an. Der Luft ausgesetzt zerfällt es sehr bald zu einem lockeren Pulver Calciumhydroxyd, welchem in Folge gleichzeitiger Anziehung von Kohl oxyd kohlensaures Calcium sich beimischt. — Das Calciumoxyd dient d zum Trocknen von Gasen und zur Absorption der Kohlensäure aus G mengen; in grösster Menge wird es jedoch verbraucht, nachdem es zuv Calciumhydroxyd überführt worden.

Calciumhydroxyd CaH_2O_2
(*gelöschter Kalk, Kalkhydrat*).

646. Die Verbindung bildet sich unter heftiger Erhitzung, wenn gebrannten Kalk mit Wasser zusammenbringt („Löschen" des Kalks):

$$\underset{\textit{Calciumoxyd}}{CaO} + \underset{\textit{Wasser}}{H_2O} = \underset{\textit{Calciumhydroxyd.}}{CaH_2O_2}$$

Wird der Kalk nur mit wenig Wasser bespritzt oder kurze Zeit Wasser getaucht und dann sich selbst überlassen, so bläht er sich Erhitzung stark auf und zerfällt schliesslich zu staubfeinem Pulver (tro gelöschter Kalk); bei Anwendung grösserer Wassermengen erhält man, Aufkochen der Flüssigkeit, je nach Verhältniss eine dicke rahmartige (Kalkbrei), oder eine dünne, milchähnliche Flüssigkeit (Kalkmilch). das Calciumhydroxyd nur wenig in Wasser löslich ist, so enthalten Kal und Kalkmilch die Hauptmenge des Hydrats nicht im gelösten, sonder suspendirten Zustand, d. i. in zwar ungelöster aber so fein zerth

[redacted]

atronlauge. Der Hauptgrund, wesshalb der Kalk im Grossen gebrannt wird, t aber die Verwendung des gelöschten Kalks als Mörtel.

Der gewöhnliche **Mörtel** (Luftmörtel) ist ein breiartiges Gemenge von dicker alkmilch und Quarzsand. Das Erhärten des zwischen die Bausteine gebrachten örtels beruht in erster Linie darauf, dass das *Calciumhydroxyd* vermöge des ohlensäuregehalts der Luft allmählig in *kohlensaures Calcium* übergeht:

$$\underset{\textit{Calciumhydroxyd}}{CaH_2O_2} + \underset{\textit{Kohlendioxyd}}{CO_2} = \underset{\textit{kohlensaures Calcium}}{CO_3Ca} + \underset{\textit{Wasser.}}{H_2O}$$

ährend das hierbei freiwerdende *Wasser* (wie auch das in der ursprünglichen ischung vorhandene) von dem porösen Stein aufgesogen wird, um früher oder päter an der Luft zu verdunsten, bildet das kohlensaure Calcium einen festhaftenden Kitt, welcher die einzelnen Sandkörner unter sich und mit der Masse des teins auf das innigste verbindet. (Selbst alter Mörtel enthält übrigens neben ohlensaurem Calcium noch unverändertes Hydroxyd, welches allmählig auch auf das Kieselsäureanhydrid des Sandes einwirkt. Den so entstehenden Silicatverbindungen schreibt man es zu, dass guter Mörtel im Laufe der Zeit an Festigkeit immer noch zunimmt).

Je nach Beschaffenheit der Kalksteine können die Eigenschaften des gebrannten und gelöschten Kalkes sehr verschieden ausfallen. Es ist nämlich, wie schon erwähnt, der Kalkstein niemals ganz reines Calciumcarbonat, sondern er enthält *kohlensaures Magnesium* und *kieselsaures Aluminium* (Thon) fast immer, *Siliciumdioxyd* (Quarztheilchen), *Eisenoxyd* und andere Bestandtheile sehr häufig beigemengt. Sind diese Beimengungen geringfügig, so besitzt der durch Brennen gewonnene Aetzkalk im wesentlichen die Eigenschaften des reinen Calciumoxyds, d. h. er löscht sich sehr leicht und mit starker Erhitzung und gibt einen zähen Kalkbrei — man spricht dann von fettem Kalk. Bei etwas grösserem Gehalt an fremden Beimengungen, namentlich an Magnesiumcarbonat löscht sich der gewonnene Aetzkalk nur schwierig, gibt einen minder zähen Brei und wird alsdann magerer Kalk genannt. Diese Unterschiede sind für die Mörtelbereitung sehr wichtig, da fetter Kalk einen weit grösseren Sandzusatz gestattet als magerer.

Die bemerkenswerthen Eigenschaften, welche ein grösserer Thongehalt dem Aetzkalk und daraus bereitetem Mörtel (Cäment) ertheilt, werden wir an anderer Stelle betrachten (s. kieselsaures Aluminium). — Betreffs der Benutzung des Kalks für Düngungszwecke s. „Bedeutung des Calciums etc.".

648. Calcium und Schwefel. Die betreffenden Verbindungen erinnern an die der Alkalimetalle, sind aber minder leicht löslich.

Einfach-Schwefelcalcium CaS entsteht, nach Art der Kaliumverbindung (§ 560[b]), beim Erhitzen eines Gemenges von *schwefelsaurem Calcium* und *Kohle*; kann aber auch erhalten werden, indem man *Schwefelwasserstoff* über glühenden *Aetzkalk* leitet:

$$CaO + H_2S = CaS + H_2O.$$

Es ist eine gelblichweisse Masse, die sich in Wasser nur schwierig und nicht ohne Zersetzung auflöst (s. u.).

Schwefelcalcium und Aetzkalk, zusammen geglüht, geben ein in Wasser so gut wie unlösliches „Oxysulfid" $CaO, 2CaS$, welches bei der Fabrikation der Soda eine Rolle spielt (§ 604[a]).

Calciumhydrosulfid CaH_2S_2 (*Calciumsulfhydrat*) bildet sich beim Zusammentreffen der vorigen Verbindung mit *Wasser*:

$$2CaS + 2H_2O = CaH_2S_2 + CaH_2O_2$$

und ist daher (neben *Calciumhydroxyd*) in der wässrigen Auflösung von Einfach-Schwefelcalcium enthalten. Bequemer und rein gewinnt man eine Lösung dieser starken Sulfobasis, wenn man Kalkmilch mit Schwefelwasserstoff sättigt. — Calciumhydrosulfid besitzt die Fähigkeit, thierische Haare so zu

erweichen, dass sie sich nachher leicht abschaben lassen; es ist der wir Bestandtheil des unter dem Namen **Rhusma** gebräuchlichen Enthaa mittels der Orientalen.

Fünffach-Schwefelcalcium CaS_5 entsteht beim Erhitzen von Einfach-Sch calcium mit überschüssigem Schwefel. Kocht man Kalkmilch mit Schwefel, det sich eine tiefgelbe Lösung, in welcher diese Verbindung (nebst untersch saurem Calcium) enthalten ist. Eine der Schwefelleber des Kaliums (§ 56 sprechende und mit ähnlichen Eigenschaften begabte sogen. **Kalkschwefel** wird durch Glühen von Aetzkalk mit überschüssigem Schwefel erhalten.

---

649. *Phosphorcalcium* Ca_3P_2 bildet sich, wenn man Phosphordämpfe über g den Aetzkalk leitet. Die hierbei entstehende schwarzbraune Masse enthält dem pyrophosphorsaures Calcium. — Phosphorcalcium ist ein bequemes Mitt Gewinnung von *Phosphorwasserstoff* (§ 388 b).

Calciumsalze.

650. Sofern man Calciumoxyd = Kalk darin annehmen darf, werd für gewöhnlich „Kalksalze" genannt. (Vergl. §§ 569; 602).

Haloïdsalze:

651. ***Chlorcalcium*** $CaCl_2$ (nicht zu verwechseln mit „Chlorkalk", wird durch Auflösen von Calciumoxyd, Calciumhydroxyd oder (am beque kohlensaurem Calcium in Salzsäure erhalten und daher bei der Darst des Kohlendioxyds (§ 447[3]) als Nebenprodukt gewonnen. In minder Zustand verbleibt es als Rückstand der Ammoniak- und Salmiakgeistber (§ 206).

Es ist in Wasser äusserst leicht löslich und krystallisirt aus der concentrirten Lösung in grossen farblosen Prismen von der Zusammens $CaCl_2 + 6H_2O$, welche an der Luft nicht verwittern, sondern im Gege durch Aufnahme von mehr Wasser sehr rasch zerfliessen. Das wasserf Salz ist leicht schmelzbar, gibt bis 200° erhitzt ²/₃ seines Krystallwass

es erwärmt wird oder kurz zuvor dem Sonnenlicht ausgesetzt war, im keln zu leuchten (phosphoresciren). Der Verwendung des Flussspaths Darstellung von Flusssäure und beim Ausschmelzen der Erze geschah its früher Erwähnung (§§ 290; 292).

Sauerstoffsalze:

653. *Kohlensaures Calcium* CO_3Ca (*kohlensaurer Kalk*). — Bildungs- e: Diese in der Natur ausserordentlich reichlich und unter höchst igfaltigen Formen vertretene Verbindung bildet sich allemal, wenn Cal- oxyd oder Calciumhydroxyd (also gebrannter oder gelöschter Kalk, Kalk- , Kalkwasser) mit Kohlendioxyd in Berührung kommt (s. oben). Die hnliche Art der künstlichen Darstellung ist die, dass man eine Lösung Chlorcalcium mit kohlensaurem Natrium (auch kohlensaurem Kalium oder onium) versetzt:

$$\underset{\text{Chlorcalcium}}{CaCl_2} + \underset{\text{kohlensaur. Natrium}}{CO_3Na_2} = \underset{\text{kohlensaur. Calcium}}{CO_3Ca} + \underset{\text{Chlornatrium.}}{2NaCl}$$

Eigenschaften: Der anfangs amorphe Niederschlag wird nach einiger krystallinisch; er zeigt, wenn die Fällung bei gewöhnlicher Temperatur gte, unter dem Mikroskop kleine Rhomboëder. Ganz abweichende Formen, ich rhombische Prismen bilden sich, wenn die Verbindung aus heissen igkeiten sich niederschlägt. Das kohlensaure Calcium ist mithin dimorph; Arten von Krystallen sind wasserfrei. — Durch Säuren wird das Cal- carbonat sehr leicht zersetzt (§ 454); in Glühhitze zerfällt es in Kohlen- yd und Calciumoxyd (Aetzkalk).

Die so gut wie unlösliche Verbindung löst sich ziemlich leicht in *kohlen- haltigem* Wasser; es entsteht hierbei *saures kohlensaures Calcium*, hes freilich im festen Zustand noch nicht dargestellt werden konnte. t man eine saures kohlensaures Calcium enthaltende Flüssigkeit (z. B. wasser, in welches Kohlendioxyd bis zur Wiederauflösung des Nieder- ags eingeleitet wurde, § 453[a]) an der Luft stehen oder erhitzt gelinde, ntweicht Kohlendioxyd und es schlägt sich normales kohlensaures Calcium krystallinisches Pulver nieder.

654. Natürliches Vorkommen: Das kohlensaure Calcium oder wie n gewöhnlich sagt: der „kohlensaure Kalk" ist die häufigste und ver- itetste aller Calciumverbindungen und zugleich das bei weitem am häufig- n vorkommende Salz der Kohlensäure. Kohlensaures Calcium, in Rhom- dern krystallisirt, bildet das Mineral Kalkspath; die nämliche Verbindung, n sie in rhombischen Prismen auftritt, heisst als Mineral Arragonit. r weisse Marmor ist kohlensaures Calcium von körnig-krystallinischem ge. Die bisher genannten Formen repräsentiren unsere Verbindung im sten Zustande. — Unreinere Varietäten von meist nur undeutlich oder r nicht mehr erkennbar krystallinischer Beschaffenheit sind die gewöhnlichen rbigen) Marmorarten, sowie der gemeine Kalkstein, welch' letzterer be- ntlich grosse Gebirgsmassen ausmacht. Kalksteine mit einem erheblichen halt an kohlensaurem Magnesium heissen dolomitische Kalksteine. rgel nennt man die sehr häufig vorkommenden Gemenge von kohlensaurem

Calcium und Thon. — In relativ kleineren Mengen begleitet das kohl Calcium noch viele andere Mineralien und Gesteine, es findet sich, wi (§ 456) erwähnt, reichlicher oder spärlicher in jedwedem Boden unc nicht selten sogar den überwiegenden Bestandtheil der Ackerkrur (Kalkböden).

Was zu dieser sehr allgemeinen Verbreitung wesentlich beiträgt, Löslichkeit des Calciumcarbonats in kohlensäurehaltigem Wasser. I wo kalkhaltiges Gestein und kohlensäurehaltiges Wasser zusammentre auch bei der Verwitterung kalkhaltiger Silicate), bilden sich Lösung *saurem kohlensaurem Calcium*, welche sich weithin verbreiten können, Zeit der Luft ausgesetzt aber zur Entstehung neuer Ablagerungen d tralen Salzes Veranlassung geben. Die sogen. Härte des Wassers ist in der Regel bedingt durch die Anwesenheit von saurem kohlen Calcium, dessen leicht vor sich gehende Zersetzung das Trübwerd Wasserflaschen verursacht, zur Bildung des Kesselsteins wesentli trägt u. s. w. — Natürliche Vorgänge dieser Art veranlassen die Ent der unter den Namen Kalktuff, Kalksinter, Tropfstein etc. bek oft durch sehr merkwürdige Formen ausgezeichneten Kalkbildungen.

Fast alle natürlichen Gewässer enthalten etwas saures kohle Calcium gelöst, wiewohl in sehr verschiedener Menge. Die frisch de entströmenden Brunnen- und Quellwasser (namentlich auch die Mineral sind in der Regel weit reicher daran, als die Wässer der Flüsse und da letztere bereits Gelegenheit hatten, Kohlensäure entweichen zu lass neutrales Calciumcarbonat als unlöslich abzusetzen. Relativ kleine (Wirklichkeit sehr grosse) Mengen des Salzes finden sich auch noch im wasser.

655. Bei dieser so allgemeinen Verbreitung von kohlensaurem Calc Wasser und Boden ist es erklärlich, wenn solches auch in die Körper der P [redacted]

**hnlich wie Pottasche, § 570 c) als ein Zersetzungsprodukt organischer Calcium-
etrachtet werden.**

7. Die **Benutzung** des kohlensauren Calciums ist eine sehr mannig-
In chemisch-technischer Hinsicht gedenken wir seiner Verwendung
Darstellung der Kohlensäure (§ 447[3]), des kohlensauren Ammoniaks
) und der Soda (§ 604); auch dient es bei der Bereitung des Glases.
r benutzt man zu Bildhauerarbeiten, den gemeinen Kalkstein als Bau-
l und zur Gewinnung des vielgebrauchten Aetzkalks. Die Bedeutung
hlensauren Kalks als eines düngenden und den Boden verbessernden
soll w. u. erörtert werden.

8. ***Schwefelsaures Calcium*** SO_4Ca. Bildet sich beim Zusammentreffen
lciumoxyd, Calciumhydroxyd oder Calciumcarbonat mit Schwefelsäure.
gebrannter Kalk und concentrirte Schwefelsäure wirken so heftig auf
r ein, dass Erglühen der Masse und selbst Explosion eintreten kann.
aures Calcium wird durch Schwefelsäure nur schwierig zerlegt, da
werlösliche Sulfat bald eine schützende Schicht bildet. — Um reines
lsaures Calcium auf künstlichem Wege zu gewinnen, versetzt man am
*Chlorcalcium*lösung mit *Schwefelsäure* (oder der Lösung eines schwefel-
Salzes), wobei die durch Wechselwirkung entstehende Verbindung als
öser Niederschlag, aus sehr feinen Krystallnadeln bestehend, sich aus-
.

s so erhaltene schwefelsaure Calcium besitzt die Zusammensetzung
$+ 2H_2O$, enthält also Krystallwasser. Es erfordert etwa 400 Theile
zur Auflösung. Heisses Wasser löst die Verbindung noch schwieriger,
ie kalt gesättigte Flüssigkeit beim Erwärmen sich trübt. Beim Er-
uf 200° entweicht das Krystallwasser; das verbleibende wasserfreie
$_4Ca$ schmilzt in starker Glühhitze ohne sich zu zersetzen.

rkommen: Auch das schwefelsaure Calcium ist in der Natur sehr
et; wasserfrei (in rhombischen Formen krystallisirend) bildet es
eral Anhydrit, wasserhaltig: den noch weit häufigeren Gyps. Der
ommt nicht selten in sehr schönen, grossen, wasserhellen Krystallen
nglas), oder in körnig- oder faserig-krystallinischen Massen (Ala-
Fasergyps) vor; am häufigsten aber in derber Form (als gewöhn-
Gyps, Gypsstein) und bildet dann oft erhebliche Bergmassen. —
findet sich schwefelsaures Calcium in fast allen irdischen Gewässern;
rbindung ist es hauptsächlich, welche (nebst dem sauren kohlensauren
) die „Härte" des Wassers und die Bildung des Kesselsteins verur-
Ausser in vielen Quell-, Brunnen- und Mineralwassern ist der Gyps
ich auch im Meerwasser, sowie in den Salzsoolen reichlich vertreten.
ne Mengen von Gyps sind wohl in allen Bodenarten vorhanden und
daraus von den Pflanzen aufgenommen, in deren Asche man schwefel-
Calcium niemals vermisst.

a der Bedeutung des Gypses für die Pflanzen und seiner Verwendung als
ttel wird w. u. die Rede sein. — Im Thierkörper hat man diese Verbindung
ns in beachtenswerther Menge nicht aufgefunden.

rwendung: Ausser der schon angedeuteten Verwendung zum Düngen
ht man den Gyps hauptsächlich zu plastischen Zwecken, d. i. zur Ab-

formung und Vervielfältigung von Büsten, Statuen und ähnlichen Bildwerk (Gypsfiguren), zur Herstellung der Stuccaturarbeiten an Decken und Wänd zu Fussböden etc., sowie auch als Kitt um Metalltheile in Stein u. s. w. das haft zu befestigen. Alle diese Anwendungen beruhen darauf, dass der du gelindes Erhitzen seines Krystallwassers beraubte, sogen. **gebrannte** Gy wenn gemahlen und mit Wasser zu Brei angerührt, **Krystallwasser** m wieder aufnimmt und in Folge dessen steinartig erhärtet. — Bei dem Bren des Gypses, welches meist in besonderen Oefen geschieht, muss eine zu gr Hitze mit Sorgfalt vermieden werden, weil er sonst die Eigenschaft verli Krystallwasser wieder aufzunehmen. Wie solch' „todt gebrannter" Gyps ' hält sich auch der natürliche Anhydrit (s. o.).

Schwefligsaures Calcium. Das neutrale Salz SO_3Ca ist gleichfalls in Wa schwer löslich. Eine Lösung desselben in überschüssiger schwefliger Säure · m. a. W. die von *saurem schwefligsaurem Calcium* wird unter dem Namen „*de schwefligsaurer Kalk*" neuerdings häufig benutzt, um unzeitigen Gährungsvorgä vorzubeugen. Sie dient beispielsweise zum Reinigen der Fässer, zum Conser des Bieres und zu ähnlichen Zwecken, welche — minder bequem — auch d freie schweflige Säure, brennenden Schwefel u. s. w. erreicht werden (v §§ 311; 314).

659. *Salpetersaures Calcium* $(NO_3)_2Ca$ (*Kalksalpeter*) wird durch . lösen von Kalk oder kohlensaurem Kalk in Salpetersäure erhalten, kryst sirt mit 2 Molecül Wasser und ist äusserst leicht zerfliesslich. Hinterl nach dem Glühen reines Calciumoxyd (§ 645[a]). — Bildet sich, wenn st stoffhaltige organische Substanzen bei Gegenwart von Kalk oder kohlensau Calcium verwesen. An dem Mörtelverputz der Viehställe und an ähnli Localitäten findet sich dieses Salz mitunter als krystallinische Auswitte (Mauersalpeter, Mauerfrass)*). Günstige Bedingungen für die Entsteh des Salzes liegen ferner vor bei Schutt- und Composthaufen, in den so Salpeterplantagen; kleinere Mengen bilden sich auch in der Ackererde, ge (soweit sie nicht von den Pflanzen aufgenommen werden) in das Grundwa

[redacted]

Der Chlorkalk ist ein weisses, etwas zusammenbackendes Pulver von schwachem Geruch nach Chlor. Es ist in Wasser leicht löslich, doch gibt der käufliche Chlorkalk keine ganz klare Flüssigkeit, da er stets noch Calciumhydroxyd beigemengt enthält. Er reagirt auch desshalb alkalisch. Die Lösung wirkt schon an sich bleichend, weit stärker aber, wenn man eine Säure hinzufügt. Chlorkalk ist daher das am häufigsten benutzte Bleichsalz und zugleich ein werthvolles Desinfectionsmittel (§ 263).

Die Einwirkung der Säuren auf Chlorkalk ist je nach dem Concentrationsgrad eine verschiedene: a) Stark verdünnte oder sehr schwache Säuren setzen die *unterchlorige Säure* in Freiheit, die sowohl vermöge ihres Sauerstoff- als ihres Chlorgehaltes bleichend wirkt (§ 261). Eine langsame Zersetzung der Art wird schon durch die Kohlensäure der Luft herbeigeführt, daher offen stehender Chlorkalk anfangs stark nach unterchlorigsaurer Säure riecht, dann aber bald unwirksam wird. — b) Bei Anwendung stärkerer Säure wird nicht blos das unterchlorigsaure Salz, sondern auch das Chlorcalcium zerlegt; es bilden sich *unterchlorige Säure* und *Chlorwasserstoff*, die aber alsbald sich wechselseitig zersetzen:

$$ClOH + HCl = H_2O + Cl_2$$

Demgemäss erhält man beim Uebergiessen mit stärkeren Säuren sämmtliches *Chlor* des Chlorkalks im freien Zustand, wie dies durch folgende Gleichung ausdrückbar:

$$(ClO)_2Ca + CaCl_2 + 2SO_4H_2 = 2SO_4Ca + 2H_2O + 4Cl.$$

Wird Chlorkalk für sich oder in concentrirter wässriger Lösung erhitzt, so entwickelt er *Sauerstoff*, indem das unterchlorigsaure Salz in Chlorcalcium übergeht:

$$(ClO)_2Ca = CaCl_2 + 2O.$$

Eine sehr gleichmässige Sauerstoffentwickelung findet statt, wenn man der Lösung eine kleine Menge *Kobaltoxyd* oder *Kupferoxyd* zufügt. — Da auch unter dem Einfluss des Lichts eine ähnliche Zersetzung vor sich geht, so muss der Chlorkalk dunkel und kühl aufbewahrt werden. — Wird eine verdünnte Chlorkalklösung allein zum Sieden erhitzt, so wird nicht Sauerstoff frei, sondern es bildet sich (neben Chlorcalcium) *chlorsaures Calcium*, das für die Bereitung von chlorsaurem Kalium Anwendung findet (§ 580).

---

661. Calcium und Phosphorsäure. Von Salzen der gewöhnlichen, 3basischen Phosphorsäure PO_4H_3 existiren die drei Verbindungen:

$$(PO_4)_2\begin{cases}Ca\\Ca\\Ca\end{cases} \qquad (PO_4)_2\begin{cases}Ca\\Ca\\H_2\end{cases} \qquad (PO_4)_2\begin{cases}Ca\\H_2\\H_2\end{cases}$$

Normales Calciumphosphat — *Einfach saures Calciumphosphat* — *Zweifach saures Calciumphosphat.*

Normales phosphorsaures Calcium $(PO_4)_2Ca_3$ (*dreibasisch phosphorsaurer Kalk, gewöhnlicher phosphorsaurer Kalk*). Dieses häufigste und verbreitetste aller phosphorsauren Salze tritt in der Natur niemals ganz rein auf, sondern stets mit anderweiten Salzen gemengt oder chemisch verbunden (s. u.). — Um es rein zu gewinnen, versetzt man eine Lösung von *normalem phosphorsauren Natrium* (oder eine durch Natron oder Ammoniak alkalisch gemachte Lösung von gewöhnlichem phosphorsauren Natron § 612) mit *Chlorcalcium*, wobei entsprechend der Gleichung

$$2PO_4Na_3 + 3CaCl_2 = 6NaCl + (PO_4)_2Ca_3$$

normales phosphorsaures Calcium als weisser, amorpher Niederschlag ausfällt. Derselbe ist in Wasser so gut wie unlöslich, löst sich aber (unter Bildung von saurem Phosphat) sehr leicht in verdünnten Säuren, selbst in *Essigsäure* und wird auch von kohlensäurehaltigem Wasser in merklicher Menge aufgenommen. Durch Zusatz von Natronlauge oder Ammoniak wird aus der sauren Lösung das normale Salz wieder niedergeschlagen.

662. Natürliches Vorkommen: Der in hexagonalen Formen auftretende Apatit besteht aus ***normalem Calciumphosphat*** in Verbindung mit ***Chlorcalcium*** oder ***Fluorcalcium***. (Man unterscheidet daher die beiden Varietäten: „Chlorapatit" $= 3(PO_4)_2Ca_3 + CaCl_2$ und „Fluorapatit" $3(PO_4)_2Ca_3 + CaFl_2$). — Apatit von undeutlich krystallinischer, derber oder erdiger Beschaffenheit führt den Namen Phosphorit. Der gewöhnliche Phosphorit, welcher uns wegen seines reichlicheren Vorkommens (s. im mineralogischen Theil) zumeist interessirt, enthält übrigens stets fremdartige Bestandtheile: als ***phosphorsaures Magnesium***, ***kohlensaures Calcium***, ***Eisenoxyd*** etc. in bald grösserer, bald geringerer Menge, und besitzt daher (für Düngungszwecke z. B.) sehr ungleichen Werth. — Kalksteine und Mergel enthalten fast ausnahmslos etwas phosphorsaures Calcium; dasselbe findet sich in kleiner Menge in den verschiedenartigsten Gesteinen, sowie in allen Pflanzen tragenden Bodenarten.

663. Als eines regelmässigen Bestandtheils des Pflanzen- und Thierkörpers haben wir dieser Verbindung schon früher gedacht (§ 364), und sei hier nur an die Knochen erinnert, welche in ihrer Asche nahezu reines phosphorsaures Calcium hinterlassen. Auch die Excremente zumal der Fleischfresser sind reich an dieser Verbindung. — Einige phosphorsäurereiche und dem gewöhnlichen Phosphorit oft nahe kommende Mineralsubstanzen sind unzweifelhaft thierischen Ursprungs; so hat man die Osteolithe als im Laufe der Zeit veränderte Knochen, die Koprolithe als die veränderten Excremente vorweltlicher Thiere anzusehen. Guano nennt man die stellenweise in grossen

[redacted]

t, um so mehr ist es zur Auflösung geeignet und um so wirksamer t sich die Düngung. Uebrigens hat die Erfahrung gelehrt, dass die lischen Phosphate und insbesondere die Phosphorite auch in feinster form verhältnissmässig nur langsam zur Wirkung kommen; wesshalb i als sehr zweckmässig erweist, nicht die rohen Phosphate direct als iittel zu gebrauchen, sondern sie zuvor durch Behandlung mit Säuren :hliessen") in leicht lösliche saure Phosphate (sogen. Superphosphate, iberzuführen.

5. *Zweifach saures phosphorsaures Calcium* $(PO_4)_2CaH_4$ (*saurer rsaurer Kalk*) wird im reinen Zustand erhalten, wenn man das normale it freier Phosphorsäure zusammenbringt:

$$(PO_4)_2 \begin{cases} Ca \\ Ca \\ Ca \end{cases} + 4PO_4 \begin{cases} H \\ H \\ H \end{cases} = 3(PO_4)_2 \begin{cases} Ca \\ H_2 \\ H_2 \end{cases}$$

et zerfliessliche Krystallblättchen, ist in Wasser leicht löslich und von aurem Geschmack. — Eben diese Verbindung entsteht allemal, wenn ›rmales Calciumphosphat (z. B. Knochenasche) mit stärkeren Säuren ıenbringt. *Salpetersäure, Salzsäure* lösen die Knochenasche vollständig lem sich neben dem löslichen sauren Phosphat leicht lösliches Calcium- oder Chlorcalcium bildet. Bringt man das normale Calciumphosphat · angemessenen Menge verdünnter *Schwefelsäure* zusammen, so erhält .ch der Gleichung

$$(PO_4)_2 \begin{cases} Ca \\ Ca \\ Ca \end{cases} + 2SO_4H_2 = 2SO_4Ca + (PO_4)_2 \begin{cases} Ca \\ H_2 \\ H_2 \end{cases}$$

ısung von saurem phosphorsaurem Calcium, während das gleichzeitig ende schwefelsaure Calcium als schwerlöslich sich abscheidet (vergl.

6. **Superphosphate.** Wendet man zur Zersetzung des normalen ats eine concentrirtere Schwefelsäure an, so erhält man (indem der g übrigens genau wie vorhin verläuft) ein anfangs breiartiges, bald rockenpulverig werdendes Gemenge obiger Produkte. Derartige Ge- aus leichtlöslichem *sauren phosphorsauren Calcium* und schwerlöslichem ›estehend, sind es, welche man gemeinhin mit dem Namen Super- hate belegt. Die Operation ihrer Erzeugung, welche im Grossen ässig betrieben wird, nennt man das Aufschliessen der rohen Phos- Das baldige Austrocknen der Masse rührt daher, dass der entstandene wegen seiner Neigung Krystallwasser aufzunehmen das vorhandene rasch bindet.

7. Begreiflich können zur Gewinnung von Superphosphaten sehr ver- ıe Materialien dienen, wofern sie nur hinlänglich reich sind an phosphor-

---

seitens der Pflanze mit bei, doch kann diese Fähigkeit offenbar nur in so- ır Geltung kommen, als die betreffenden Substanzen sich im unmittel- Bereich der Wurzel befinden.

saurem Calcium. Man benutzt dazu nicht allein die reineren Phosphate wie s in der Knochenasche und in den natürlichen Apatiten und Phosphoriten sich da bieten, sondern auch Knochenmehl, Knochenkohle etc., sowie die verschieden Guanoarten. Insofern einige der genannten Rohmaterialien (Knochen und Peruguano) zugleich *Stickstoff* enthalten, andere nicht, oder je nachdem man Stick stoffverbindungen (Ammoniaksalze etc.) absichtlich beimischt oder dies unterlässt, unterscheidet man zwischen stickstoffhaltigen und den gewöhnlichen oder einfachen Superphosphaten.

Dass auch, abgesehen von solch complicirteren Mischungen, die Düngewirkung und damit der Handelswerth der Superphosphate ein sehr verschiedener sein kann je nach der Reichhaltigkeit des Rohmaterials oder nach dem Grade des Aufschliessens, leuchtet von selbst ein. Der Werth der gewöhnlichen (stickstofffreien) Superphosphate ist, ohne Rücksicht auf das verwendete Rohmaterial, lediglich zu bemessen nach ihrem Gehalt an Phosphaten*) oder, was auf dasselbe hinausläuft, nach ihrem Gehalt an „Phosphorsäure" (P_2O_5, vergl. § 380), und zwar in erster Linie nach derjenigen Menge von Phosphorsäure, welche darin in Form löslicher Salze oder, wie man es kurzweg ausdrückt: als „lösliche Phosphorsäure" vorhanden ist. Demgemäss ist bei Beurtheilung von Superphosphaten auf den Gehalt an löslicher Phosphorsäure ganz vorzugsweise Bedacht zu nehmen, wie denn auch die reelleren Fabriken einen bestimmten Procentgehalt an löslicher Phosphorsäure für ihre Waare zu garantiren pflegen. — Da es übrigens bei der Fabrikation im Grossen zuweilen mit Schwierigkeiten verknüpft ist, den Aufschliessungsprocess so zu leiten, dass die Umwandlung des normalen Phosphats in saures eine vollständige ist, oder m. a. W.: dass sämmtliche vorhandene Phosphorsäure „löslich" gemacht wird, so pflegen die meisten Superphosphate noch einen Rest sogen. „unlöslicher" Phosphorsäure (in Form von unzersetztem normalem Phosphat) zu enthalten, welcher bei der Werthsbestimmung der betreffenden Dünger gleichfalls mit zu berücksichtigen, aber wie dies in der Natur der Sache liegt, zu einer geringeren Taxe zu veranschlagen ist.

668. Manche Superphosphate (namentlich die aus eisenhaltigen Phosphoriten bereiteten) zeigen die Eigenthümlichkeit, dass die darin enthaltene lösliche Pho

achtet die in ursprünglich löslicher Form angewandte Phosphorsäure meistens a Vorzug behauptet vor derjenigen, welche wir in Form roher Phosphate oder rückgegangener Superphosphate dem Boden einverleiben, so ist dieses leicht verändlich, wenn man erwägt, dass die lösliche Phosphorsäure im Boden nicht momentan unlöslich wird, sondern erst in dem Masse als sie, im Erdreich sich weiter chreitend, mit Eisenoxyd oder kohlensaurem Kalk in hinlänglich innige Berühng tritt. Sollte also auch (wie dies in der That sehr wahrscheinlich ist) alle liche Phosphorsäure schliesslich wieder die Form von in Wasser unlöslichen lzen annehmen, so erreicht man doch dabei den entschiedenen Vortheil, dass ztere in so gleichmässiger Weise und in so fein zertheiltem Zustand im den verbreitet werden, wie es durch blos mechanisches Unterbringen einer von aus unlöslichen Substanz — und sei diese auch auf das feinste gepulvert — mals erzielt werden könnte.

670. *Einfachsaures phosphorsaures Calcium* $(PO_4)_2Ca_2H_2$ (*zweibasch phosphorsaurer Kalk*) fällt als amorpher Niederschlag aus, wenn man e Lösung von gewöhnlichem phosphorsauren Natron (§ 612) mit Chlorcalum versetzt. Derselbe löst sich in kalter Essigsäure auf; beim Erwärmen er scheidet sich die Verbindung in Form kleiner Krystallnadeln wieder ab. türliche Krystalle des Salzes finden sich in einigen Guanosorten.

Beim „Zurückgehen" der Superphosphate (s. o.) bildet sich neueren Untershungen zufolge hauptsächlich diese Verbindung. Man stellt sie gegenwärtig ch absichtlich dar, indem man eine salzsaure Lösung des *normalen* Phosphats ie sie z. B. bei der Gewinnung des Leims aus Knochen nebenbei abfällt) mit r gerade hinreichenden Menge Kalkmilch versetzt.*) Das in jener Lösung ben Chlorcalcium, § 665) enthaltene 2fachsaure Phosphat wird hierbei in folgenr Weise verändert:

$$\underset{\textit{2fachsaures Calciumphosphat}}{(PO_4)_2CaH_4} + \underset{\textit{Calciumhydroxyd}}{CaH_2O_2} = \underset{\textit{einfachsaures Calciumphosphat}}{(PO_4)_2Ca_2H_2} + \underset{\textit{Wasser.}}{2H_2O}$$

as als Niederschlag fallende einfachsaure Salz bildet getrocknet ein zartes weisses lver: den sogen. „präcipitirten phosphorsauren Kalk" des Handels. Wegen r feinen Zertheilung löst es sich zwar nicht in reinem, aber in kohlensäurehaltin Wasser, sowie auch unter Mitwirkung gewisser Salze**) verhältnissmässig cht auf, — Eigenschaften welche diese Substanz als Düngmittel dem normalen lciumphosphat weit überlegen machen. Für gewisse (mangelhaft absorbirende) denarten verdient gegenwärtige Verbindungsform selbst den Vorzug vor den allleicht löslichen Superphosphaten.

671. Die Calciumsalze der Pyro- und Metaphosphorsäure (§ 375 u ff.), welche in besonderes Interesse gewähren, seien hier nur kurz angedeutet:

Pyrophosphorsaures Calcium $P_2O_7Ca_2$ entsteht beim Glühen des letzt beschriebenen Salzes:

$$(PO_4)_2Ca_2H_2 = H_2O + P_2O_7Ca_2$$

---

*) Nimmt man zuviel Kalkmilch, so wird *normales* Phosphat regenerirt nach r Gleichung:

$$(PO_4)_2CaH_4 + 2CaH_2O_2 = (PO_4)_2Ca_3 + 4H_2O.$$

**) Als charakteristisch für unsere Verbindung gilt namentlich ihre Löslichit in *citronensaurem Ammoniak*, was auch die Trennung derselben von dem norlen Phosphate ermöglicht.

Metaphosphorsaures Calcium $(PO_3)_2Ca$ **hinterbleibt beim Glühen des zweifach** sauren Salzes der gewöhnlichen Phosphorsäure:

$$(PO_4)_2CaH_4 \;=\; 2H_2O \;+\; (PO_3)_2Ca$$

Beide gehen durch Kochen mit Säuren wieder in das zweifachsaure Salz der gewöhnlichen Phosphorsäure über.

672. ***Kieselsaures Calcium.*** Die Verbindung SiO_3Ca findet sich als Mineral Wollastonit in weissen krystallinischen Massen, und kann aus gallertiger Kieselsäure und Kalkwasser künstlich erhalten werden. Sie ist in Wasser beinahe völlig unlöslich. — Bemerkenswerther sind gewisse Doppelsilicate des Calciums, welche theils als selbstständige Minerale, theils als Gemengtheile von Gesteinen in der Natur sehr verbreitet vorkommen (s. d. mineralogischen Theil). — Während das kieselsaure Calcium für sich durch Säuren leicht zersetzbar ist, gewinnt es in Verbindung mit anderen Silicaten eine grosse Widerstandsfähigkeit. Das gewöhnliche Glas (näheres darüber später) besteht der Hauptsache nach aus den Silicaten von *Calcium* und *Kalium*, oder *Calcium* und *Natrium*.

Borsaures Calcium ist für sich wenig bekannt. Das in Gemeinschaft mit Chilisalpeter und an einigen anderen Orten auftretende Mineral Boronatrocalcit (Boraxkalk) besitzt die Zusammensetzung $2B_4O_7Ca + B_4O_7Na_2 + 18H_2O$ und dient zur Gewinnung von Borax.

Merkmale der Calciumverbindungen.

673. Die Calciumverbindungen sind nur theilweise in Wasser leicht löslich. Versetzt man die concentrirte Lösung von Chlorcalcium oder salpetersaurem Calcium mit *Kali-* oder *Natronlauge*, so scheidet sich Calciumhydroxyd als voluminöser Niederschlag aus, was theils von der geringen Löslichkeit dieser Verbindung herrührt, theils auch daher, dass Calciumhydroxyd eine schwächere Basis, als Kali und Natron. *Ammoniak* bewirkt in den Lösungen der Calciumsalze keine Füllung von Calciumhydroxyd. — Die normalen Calciumsalze der Kohlensäure und Phosphorsäure sind fast vollkommen unlöslich und werden daher selbst aus stark verdünnten Lösungen der Calciumverbindungen durch Zusatz von *Pottasche*, *Soda* oder *kohlensaurem Ammoniak*, resp. durch die betreffenden *Alkaliphosphate* als weisse Niederschläge gefällt, —

sammensetzung der Knochen, der Eischalen, Muschelgehäuse u. s. w. vergenwärtigen (§§ 655; 663).

In den **Pflanzen** finden sich Calciumverbindungen verhältnissmässig it sparsamer, und ist ihre Betheiligung an dem Aufbau der Pflanzenorgane sserlich so wenig erkennbar, dass man versucht sein könnte, die Aufnahme ser Verbindung seitens der Pflanzen für eine mehr oder minder zufällige halten — was um so einleuchtender, da Calciumverbindungen in jedwedem den vorkommen. — Directe Versuche haben jedoch ausser Zweifel gestellt, ss die Pflanzen das Calcium unumgänglich aufnehmen **müssen**, wenn sie h in normaler Weise entwickeln sollen.

Alle bis jetzt untersuchten Pflanzenarten gingen binnen kurzem zu Grunde, bald man sie in einer künstlich von Calcium befreiten oder an Calcium zu armen denmischung zu ziehen versuchte. Wir müssen daher das Calcium (oder wie n sich häufiger ausdrückt: den „Kalk") zu den unentbehrlichen **Nährstoffen** Pflanzen rechnen. — Bei den künstlichen Culturversuchen hat sich weiter eren, dass es ziemlich gleichgültig ist, in welcher Verbindungsform*) man der anze dieses Element verabreicht, wenn nur die betreffenden Verbindungen sich löslich sind oder unter den im Boden vorhandenen Bedingungen löslich rden.

675. Als natürliche Bestandtheile der **Ackererden** kennen wir den *wefelsauren*, *salpetersauren*, *phosphorsauren* und mehr noch den *kohlensauren lk*, und diese Verbindungen sind es daher, denen unter normalen Vertnissen die Versorgung der Pflanzen mit Calcium anheimfällt. Die Errung hat zudem gelehrt, dass weitaus die meisten Bodenarten an Calciumbindungen der einen oder der andern Art hinlänglich reich sind, um dem darfe der Pflanzen andauernd zu genügen. Eine **Düngung** mit Calciumbindungen (in der Absicht, den Pflanzen eine grössere Menge *Calcium* zur fügung zu stellen, als sie im Boden schon vorfinden) ist daher nur selten rderlich.

Wenn trotzdem durch Zufuhr von **kalkhaltigen Düngemitteln** erfahrungsssig oft grosse Erfolge erzielt werden, so ist dies ganz anderen Ursachen zuchreiben. Dass bei Anwendung von phosphorsaurem oder salpetersaurem Kalk ht der Kalk sondern die Phosphorsäure, beziehungsweise der Stickstoff das vorgend wirksame ist, bedarf nach dem früheren keiner weiteren Erläuterung. — r *Gyps*, den man zuweilen mit bestem Erfolg verwendet, wirkt wohl nur in den nsten Fällen vermöge seines Gehaltes an pflanzenernährenden Stoffen (da wefelsäure wie Kalk ohnehin im Boden genugsam vorhanden zu sein pflegen), dern vielmehr vermöge seiner Eigenschaft, das Löslichwerden und die Weiterbreitung **anderweitiger** Pflanzennährstoffe (phosphorsaurer Salze, Kaliverdungen etc.) zu begünstigen und ihren Eintritt in die Pflanze zu erleichtern. h einer andern wichtigen Verwendung des Gypses müssen wir hier gedenken. wird zweckmässig benutzt, um der Verflüchtigung des *Ammoniak* in Stallungen, Düngerstätten u. s. w. vorzubeugen. Der in Form eines feinen Pulvers übertreute (rohe oder gebrannte) Gyps wirkt in der Weise, dass er sich mit dem bei Verwesung des Düngers gebildeten **flüchtigen** kohlensauren Ammoniak setzt in **nicht flüchtiges** schwefelsaures Ammoniak und in kohlensauren k.

---

*) Grössere Mengen von *Aetzkalk* wirken begreiflicher Weise zerstörend auf Vegetation ein, und ähnliches hat man bei *Chlorcalcium* beobachtet, wenn es concentrirt in Anwendung kommt.

Noch häufiger als Gyps bringt man bekanntlich **Kalkstein**, **Mergel** (thonhaltigen Kalkstein) oder **gebrannten und zu Pulver zerfallenen Kalk** in Anwendung. Auch diese Mittel wirken hauptsächlich nur indirect. Einmal sind sie, wenn in hinlänglicher Menge dem Acker zugeführt, im Stande die physikalische Beschaffenheit des Bodens günstiger zu gestalten (Auflockerung zu schwerer Thonböden u. s. w.); hauptsächlich aber kommen hier eine Reihe chemischer Wirkungen in Betracht, welche der kohlensaure Kalk*) auf gewisse Bodenbestandtheile ausübt. Derselbe erleichtert in hohem Grade die Verwesung der organischen Substanzen und begünstigt die Entstehung salpetersaurer Salze. Er bewirkt ferner die Neutralisation der dem Pflanzenwuchs nachtheiligen freien **Säuren**, welche bei reichlicher **Humusbildung** regelmässig da auftreten, wo der atmosphärische Sauerstoff in seinem Zutritt gehemmt ist. — Endlich scheint festzustehen, dass die Gegenwart von Kalk die **Verwitterung** der in dem Boden enthaltenen **Silicate** beschleunigt und auf gewisse für die Pflanzen werthvolle Bestandtheile (Kali z. B.) gleichsam „aufschliessend" einwirkt.

---

23. Baryum

Ba = 137.

676. Das Baryum findet sich sparsamer als Calcium, gehört aber keineswegs zu den seltenen Elementen. Im freien Zustand kommt es nicht vor. Am häufigsten findet sich das *schwefelsaure Baryum* (*schwefelsaurer Baryt*) von den Mineralogen „Schwerspath" genannt; ein etwas selteneres Mineral ist der *kohlensaure Baryt* oder „Witherit". Kleinere Mengen von Baryumverbindungen treten in sehr verschiedenen Gebirgsarten auf und werden gelegentlich auch in der Asche von Pflanzen angetroffen.

Das Metall selbst gewinnt man am zweckmässigsten durch elektrische Zersetzung von schmelzendem *Chlorbaryum*. Auch kann man eine Lösung von Chlorbaryum mittelst Natriumamalgam zersetzen (§ 628) und aus dem entstandenen Baryumamalgam durch Erhitzen in luftfreien Gefässen das Quecksilber abdestilliren.

igenschaften (Aetzbaryt). Aus der heiss bereiteten Lösung krystallisirt s in farblosen Blättern, welche die Zusammensetzung $BaH_2O_2 + 8H_2O$ beitzen und etwa 20 Th. Wasser bei gewöhnlicher Temperatur zur Auflösung rfordern (Barytwasser).

Barytkrystalle lassen sich auch erhalten, wenn man eine heisse Lösung von *lorbaryum* mit *Natronlauge* versetzt und die filtrirte Flüssigkeit langsam erkalten ist. Durch Kochen von *Schwefelbaryum* (s. d.) mit Wasser und *Kupferoxyd* und bfiltriren des unlöslichen Schwefelkupfers kann man ebenfalls eine Lösung von etzbaryt gewinnen.

Als starke Basis zieht das Baryumhydroxyd mit grosser Begierde *Kohlensäure* aus der Luft an; Barytwasser trübt sich dabei (wegen der Unlöslichkeit des kohlensauren Baryums) ganz ebenso wie Kalkwasser. Das Baryumydroxyd ist eine stärkere und beständigere Basis als Calciumhydroxyd, wird urch Hitze nicht zersetzt und schliesst sich daher in dieser Beziehung den gentlichen Alkalien an.

Baryumhyperoxyd BaO_2 entsteht, wenn Baryumoxyd in einem Strom von Sauerstoff oder Luft gelinde erhitzt wird. In stärkerer Hitze gibt es die Hälfte des auerstoffs wieder ab und hinterlässt Baryumoxyd. Mit *Wasser* vereinigt sich das yperoxyd zu einem weissen, wenig löslichen Hydrat $BaO_2 + H_2O$. Mit schwachen er hinlänglich verdünnten Säuren zusammengebracht, liefert es Baryumsalz und *auerstoffhyperoxyd* (§ 149), mit stärkeren: ozonreiches Sauerstoffgas (§ 114[3]).

678. Baryum und Schwefel. Von den hierher gehörigen, den Calciumulfiden durchweg entsprechenden Verbindungen ist am bekanntesten das

Einfach-Schwefelbaryum BaS. Man erhält es durch heftiges Glühen nes innigen Gemisches von *schwefelsaurem Baryum* (gepulvertem Schwerpath) und *Kohle*. Da Schwefelbaryum leicht in Baryumhydroxyd (s. oben) er — durch Zusammenbringen mit Säuren — in Baryumsalze übergeführt rden kann, so dient es häufig als Ausgangspunkt für die übrigen Baryumrbindungen. Gegen Wasser verhält es sich wie Schwefelcalcium (§ 648) h. es zersetzt sich beim Auflösen in *Baryumhydroxyd* und

Baryumhydrosulfid BaH_2S_2 — eine starke Sulfobasis.

679. Die **Baryumsalze** (Barytsalze) sind nach Zusammensetzung und genschaften den Calciumsalzen vielfach sehr ähnlich.

Chlorbaryum $BaCl_2$, im krystallisirten Zustand: $BaCl_2 + 2H_2O$, wird rch Auflösen von *Schwefelbaryum* oder *kohlensaurem Baryum* (Witherit) in rdünnter *Salzsäure* erhalten und krystallisirt in rhombischen Tafeln, welche ftbeständig und in Wasser leicht löslich sind. — Es dient zum Nachweis r Schwefelsäure (s. schwefelsaures Baryum), sowie zur Verhütung der sselsteinbildung. (Näheres hierüber später.)

Salpetersaures Baryum $(NO_3)_2Ba$. Darstellung: Schwefelbaryum oder hlensaures Baryum wird mit verdünnter Salpetersäure zusammengebracht d die erhaltene Lösung zur Krystallisation abgedampft. — Wasserfreie taëder des regulären Systems, ziemlich leicht löslich in Wasser, unlöslich Salpetersäure. Mit brennbaren Substanzen gemischt, gibt es angezündet hön grüne Flammen und dient daher in der Feuerwerkerei.

680. ***Schwefelsaures Baryum*** SO_4Ba (*schwefelsaurer Baryt*). Das in ombischen Prismen krystallisirende, häufiger derb auftretende Mineral

Schwerspath ist natürliches schwefelsaures Baryum. Der Name spath bezieht sich auf das hohe (etwa 4,5 betragende) spec. Gew. d bindung. Künstlich erhält man dieselbe als weissen, feinpulverigen schlag, wenn man lösliche Baryumsalze mit Schwefelsäure oder Sulfaten zusammenbringt. Der Niederschlag ist in Wasser und ve Säuren so gut wie vollkommen unlöslich, entsteht daher auch in dünntesten Flüssigkeiten und dient als empfindlichste Reaction auf S säure (§ 332). Umgekehrt lässt sich durch Schwefelsäure die Anwese Baryums darthun.

Der Schwerspath dient (nach vorgängiger Umwandlung in S baryum, s. o.) zur Darstellung anderweitiger Baryumverbindungen; da lich gefällte schwefelsaure Baryum als weisse Farbe: sogen. Pern weiss, welches vor dem giftigen Bleiweiss den Vorzug der Unschä und Unveränderlickeit besitzt.

Kohlensaures Baryum CO_3Ca entsteht als weisser Niederschlag mischen einer Chlorbaryumlösung mit Soda oder kohlensaurem Am Ist in reinem Wasser unlöslich, etwas löslich in kohlensäurehaltigem. in sehr starker Hitze ohne merkliche Zersetzung. Die Verbindung is — Das natürliche kohlensaure Baryum: der Witherit ist namen England ziemlich verbreitet, krystallisirt in rhombischen Säulen (wi gonit, § 654) und bietet das bequemste Mittel zur Darstellung der Baryumverbindungen; auch wird dasselbe als Rattengift benutzt.

681. Merkmale der Baryumverbindungen. Alle Baryumverbi sind durch ein verhältnissmässig hohes specif. Gewicht ausgezeichnet auch der Name dieses Metalles (von dem griechischen *βαρύς*, schwe Ausnahme des schwefelsauren Baryums sind sie sämmtlich stark Uebrigens besitzen die meisten Baryumverbindungen viel Aehnlichk den entsprechend zusammengesetzten des Calciums. Bemerkenswerthe

[redacted]

iumoxyd SrO (*Strontian*), durch Glühen des salpetersauren Salzes zu
;ibt mit Wasser unter starker Erhitzung

iumhydroxyd SrH_2O_2. Letzteres gleicht in seiner Löslichkeit und rbarkeit der Baryumverbindung, zersetzt sich aber beim Glühen wie droxyd ($SrH_2O_2 = SrO + H_2O$).

Die **Strontiumsalze** (Strontiansalze) werden analog den Baryum-·ch Auflösen von *kohlensaurem Strontium* oder *Schwefelstrontium* (aus ınd Kohle darstellbar) in den betreffenden Säuren erhalten oder, ·slich, durch Fällung erzeugt.

·strontium $SrCl_2$ krystallisirt mit $6H_2O$ in hexagonalen Tafeln, der Luft zerfliessen und in Wasser wie Alkohol leicht löslich sind. brennt alsdann mit schön rother Flamme.

ıtersaures Strontium $(NO_3)_2Sr$ ist ebenfalls in Wasser sehr löslich, rt aus warmen Flüssigkeiten in wasserfreien Octaëdern, in der Kälte ıit $4H_2O$ in monoklinen Prismen. Gibt, mit brennbaren Substanzen schön carminrothe Flammen und dient daher in der Feuerwerkerei.

efelsaures Strontium SO_4Sr findet sich in dem Mineral Cölestin, ıit Schwerspath isomorph ist. Künstlich, durch Fällung einer ıalzlösung mit Schwefelsäure dargestellt, bildet es einen weissen ag, welcher schwieriger löslich als Gyps, aber minder schwer löslich, elsaures Baryum.

ınsaures Strontium CO_3Sr heisst als Mineral Strontianit, kry-hombisch (wie Arragonit und Witherit) und entsteht als fast un-iederschlag, wenn man die Lösung eines Strontiumsalzes mit kohlen-ıtrium oder Ammonium versetzt. In der Hitze zersetzt sich das ıhlendioxyd und Strontiumoxyd — leichter als kohlensaures Baryum, : als kohlensaures Calcium.

Merkmale der Strontiumverbindungen. Die Strontiumverbin-ıd denen des Calciums und Baryums meistens sehr ähnlich. Ein rscheidungsmittel bietet Gypswasser (oder auch die entsprechend Lösung irgend eines andern schwefelsauren Salzes). Während die ze durch Gypswasser augenblicklich gefällt werden, entsteht bei alzen (wegen nicht völliger Unlöslichkeit des Strontiumsulfats) der ag erst nach einiger Zeit; Calciumsalze endlich werden durch r selbstverständlich gar nicht gefällt. — Strontiumverbindungen ɜ nichtleuchtende Flamme intensiv roth; das Spectrum zeigt ɔthe und ausserdem eine orange und eine blau gefärbte Linie ltafel).

25. Magnesium

Mg = 24.

/orkommen: Dieses Metall ist in der Natur zwar minder reichlich, ıbenso allgemein verbreitet wie das Calcium und findet sich meist Gesellschaft; übrigens niemals im freien Zustand. Am häufigsten

sind magnesiumhaltige *Silicate* und Doppelsilicate wie z. B. Talk, Spec stein, Serpentin, Hornblende, Augit u. s. w. ***Kohlensaures Magnesi*** kommt für sich (als Magnesit) vor, mehr noch aber in Gemeinschaft ı kohlensaurem Calcium (als Dolomit); kleine Mengen desselben sind f in jedem Kalkstein enthalten. ***Schwefelsaures Magnesium***, ***Chlormagnesi*** treten als Bestandtheile des Meerwassers und vieler Mineralquellen auf. Etı Magnesium findet sich wohl in jedem Erdboden, sowie in dem Körper (Pflanzen und Thiere (s. w. u.)

Darstellung: Man kann das Magnesium, ähnlich wie Calcium e durch Elektrolyse von Chlormagnesium gewinnen. Einfacher lässt sich jedo ***Chlormagnesium*** durch Zusammenschmelzen mit ***Natrium*** zersetzen, wo unter Bildung von Chlornatrium Magnesiummetall in kleinen Kugeln si abscheidet. (Die Darstellung gelingt namentlich leicht, wenn man dem (misch noch Flussspath und Chlorkalium zusetzt.)

Eigenschaften: Das Magnesium besitzt einen schön silberähnlich Glanz und das spec. Gew. 1,75; es lässt sich hämmern und zu Draht zieh schmilzt bei beginnender Glühhitze und kann in stärkerer destillirt werd Bei gewöhnlicher Temperatur ändert es sich weder an der Luft noch i Wasser. An der Luft stark erhitzt, verbrennt es zu weissem Magnesiumoxy

Es verbreitet dabei ein höchst intensives, fast rein weisses Licht, welch durch seinen Reichthum an chemisch wirksamen Strahlen (§ 237) bemerkenswer ist. Man hat, um dieses Licht andauernd zu erzeugen, besondere Magnesiu lampen construirt und dieselben beispielsweise zur Aufnahme von Photograph in dem Tageslicht unzugänglichen Räumen benutzt.

Wasser wirkt auf das Magnesium selbst in der Siedhitze kaum ei Kali- und Natronlauge wie Ammoniak greifen dasselbe nicht an, dagege wird es von verdünnten Säuren mit Leichtigkeit zu Magnesiumsalzen gelö

Verbindungen des Magnesiums.

[redacted]

Wegen der grossen Schwerlöslichkeit zeigt sich die basische Wirkung auf Lackmuspapier nur dann, wenn letzteres mit der angefeuchteten Verbindung einige Zeit in Berührung bleibt. Säuren lösen das Oxyd wie das Hydroxyd leicht und oft unter starker Erhitzung, werden dadurch völlig neutralisirt und erzeugen Magnesiumsalze.

Magnesium und Schwefel vereinigen sich selbst in der Hitze nicht mit einander; man erhält das

Magnesiumsulfid MgS am leichtesten durch Ueberleiten der Dämpfe von *Schwefelkohlenstoff* über zum Glühen erhitztes *Magnesiumoxyd*: $2MgO + CS_2 = 2MgS + CO_2$. — Die Verbindung ist sehr unbeständig und wird schon durch *Wasser* vollständig zersetzt zu *Magnesiumhydroxyd* und *Schwefelwasserstoff*:

$$MgS + 2H_2O = H_2S + MgH_2O_2.$$

Magnesiumsalze
(Magnesiasalze*).

687. ***Chlormagnesium*** $MgCl_2$ entsteht beim Verbrennen des Metalles in Chlorgas und wird dargestellt durch Auflösen von Magnesiumoxyd oder Magnesiumcarbonat in wässriger Salzsäure. Nach vorsichtigem Eindunsten der Lösung krystallisirt es mit $6H_2O$ in äusserst zerfliesslichen Krystallen, welche mit dem wasserhaltigen Chlorcalcium isomorph sind.

Versucht man das krystallisirte Chlormagnesium durch Erhitzen zu entwässern, so hinterbleibt (statt des wasserfreien Salzes) fast nur *Magnesiumoxyd*, indem unter Entwicklung von Salzsäuredämpfen die Verbindung grösstentheils rückwärts zerlegt wird:

$$MgCl_2 + H_2O = MgO + 2HCl.$$

Dieses Verhalten des Chlormagnesiums (welches auch noch von einigen anderen Metallchloriden getheilt wird) bietet ein auffallendes Beispiel von der Beeinflussung chemischer Affinitäten durch den Wechsel der Temperatur. — Das wasserfreie Chlormagnesium lässt sich übrigens in der Weise erhalten, dass man die (w. u. zu beschreibende) Verbindung *Ammonium-Magnesiumchlorid* erst zur Austreibung des Krystallwassers gelinde, und schliesslich bis zur völligen Verjagung des Chlorammoniums erhitzt. Durch die Vereinigung mit Salmiak gewinnt nämlich das Chlormagnesium soviel Beständigkeit, dass es während des Abdampfens nicht mehr zersetzt wird.

Das wasserfreie Magnesiumchlorid, welches hauptsächlich behufs der Darstellung von Magnesium**metall** (s. o.) erzeugt wird, ist eine blättrig krystallinische Masse, in der Hitze leicht schmelzbar, an der Luft sehr zerfliesslich und mit Wasser (durch Bindung von Krystallwasser) sich stark erhitzend.

Chlormagnesium bildet einen Bestandtheil des Meerwassers, gewisser Mineralquellen und namentlich auch der Salzsoolen; im festen Zustand findet es sich als solches nicht, wohl aber mit anderweitigen Chloriden zu Doppelsalzen vereinigt.

688. ***Chlormagnesium-Chlorkalium, Kalium-Magnesiumchlorid*** $MgCl_2, KCl$ krystallisirt aus den gemischten Lösungen der beiden Salze in octaëdrischen Formen von der Zusammensetzung $MgCl_2, KCl + 6H_2O$, scheidet sich aus

*) „Magnesia" = *Magnesiumoxyd*; übrigens vergl. § 650.

den Mutterlaugen des Meerwassers und gewisser Salzsoolen ab und findet als Mineral Carnallit unter den Abraumsalzen des Stassfurter Lagers.

In der Hitze verliert das Doppelsalz sein Krystallwasser, ohne sich son zersetzen; dagegen genügt die Aufnahme von Feuchtigkeit aus der Luft, um allmählige Zersetzung in zerfliessendes Chlormagnesium und zurückbleib Chlorkalium herbeizuführen.

Eine correspondirend zusammengesetzte *Natrium*verbindung haftet den wöhnlichen Kochsalz oft an und bewirkt rasches Feuchtwerden desselben.

Chlormagnesium-Chlorammonium $MgCl_2, NH_4Cl + 6H_2O$ krystal aus der mit Salmiak versetzten Lösung von Chlormagnesium, verliert in Hitze erst Wasser, dann Chlorammonium und hinterlässt wasserfreies C magnesium (s. oben). — Das Doppelsalz wird weder durch Ammoniak durch kohlensaures Ammoniak zersetzt, während Chlormagnesium allein u diesen Verhältnissen Magnesiumhydroxyd resp. Magnesiumcarbonat als Ni schlag gibt. (Vergl. w. u. „Merkmale der Magnesiumverbindungen").

Chlormagnesium-Chlorcalcium $CaCl_2, 2MgCl_2 + 12H_2O$ findet sic Tachhydrit zu Stassfurt und ist im höchsten Grade zerfliesslich.

Brommagnesium $MgBr_2$, ein Bestandtheil des Seewassers und gewisser soolen, verhält sich sehr ähnlich der Chlorverbindung.

Salpetersaures Magnesium $(NO_3)_2Mg$ besitzt viel Aehnlichkeit mit salpete rem Calcium und bildet sich unter entsprechenden Bedingungen in Salpeter tagen, Ackererden etc.

689. *Schwefelsaures Magnesium* SO_4Mg unterscheidet sich von übrigen Sulfaten unserer Gruppe durch seine leichte Löslichkeit. Das Erkalten heiss gesättigter oder aus allmählig verdunstenden Lösungen abscheidende Magnesiumsulfat krystallisirt in kleinen durchsichtigen Pris des rhombischen Systems, hat die Zusammensetzung $SO_4Mg + 7H_2O$ un sehr bekannt unter dem Namen Bittersalz. Es besitzt einen unangeneh bittern Geschmack und abführende Wirkung.

[redacted]

vefelsaures Kalium-Magnesium SO_4Mg, SO_4K_2. Dasselbe krystalli-
$6H_2O$ aus den gemischten Lösungen der beiden einfachen Salze und
s Schönit unter den Stassfurter Abraumsalzen vor. Ebenda finden
die complicirter zusammengesetzten Minerale

Kaïnit = $SO_4Mg, SO_4K_2, MgCl_2 + 6H_2O$ und
Polyhalit = $SO_4Mg, SO_4K_2, 2SO_4Ca + H_2O$.

Magnesium und Kohlensäure. — Das *normale Magnesium-*
CO_3Mg findet sich natürlich gebildet als Magnesit, welcher zu-
(mit Kalkspath isomorphen) Rhomboëdern krystallisirt, häufiger aber
Massen auftritt.

tlich kann es nur dadurch erhalten werden, dass man eine Lösung von
lensaurem Magnesium der Luft aussetzt, wobei, in dem Masse als Kohlen-
tweicht, kleine Krystalle von der Zusammensetzung $CO_3Mg + 3H_2O$ sich
.

tzt man die Lösung eines Magnesiumsalzes mit *Pottasche* oder *Soda*,
man einen dicken weissen Niederschlag, der aber nicht (wie nach
von Calcium, Baryum, Strontium zu erwarten) aus normalem Car-
ndern aus *Magnesiumcarbonat* plus *Magnesiumhydroxyd* (in etwas
en Verhältnissen) besteht und *basisch kohlensaures Magnesium* ge-
d. Während der Fällung entweicht demnach Kohlendioxyd. — Der
lag stellt getrocknet ein äusserst leichtes und lockeres, in Wasser
g unlösliches Pulver dar: es ist dies die „weisse Magnesia"
alba) des Handels, welche meist die Zusammensetzung MgH_2O_2,
$+ 4H_2O$ besitzt und als wichtiges Arzneimittel, sowie zur Darstellung
iger Magnesiumpräparate vielfach benutzt wird. — Kohlensaures
m bewirkt die erwähnte Fällung nur unvollständig oder — bei
t von Ammoniaksalzen — gar nicht (s. w. u.).

s kohlensaures Magnesium ist nur in wässriger Lösung bekannt, entsteht
„Magnesia alba" in kohlensäurehaltigem Wasser auflöst und zersetzt
r Luft in vorhin beschriebener Weise. Die Verbindung ist ein Bestand-
sser künstlicher Bitterwässer.

das kohlensaure Magnesium ist in der Natur sehr allgemein ver-
Häufiger noch, als der bereits erwähnte Magnesit ist der Dolomit,
Verbindung von *kohlensaurem Magnesium* und *kohlensaurem Calcium*.
r Reinheit (als sogen. Bitterspath) besitzt er die Zusammensetzung
CO_3Ca; häufiger aber sind die derben und unreinen Dolomitvarietäten
r Regel überwiegendem Calciumgehalt. Dergleichen bilden oft ganze
assen. Etwas kohlensaures Magnesium trifft man übrigens fast in
lkstein und Mergel; ist der Gehalt einigermassen erheblich, so spricht
„dolomitischem" Kalkstein etc. Grössere oder kleinere Mengen von
rem Magnesium findet man auch als Bestandtheil fast jeglicher
.

Magnesium und Phosphorsäure. Das *normale Magnesium-*
$(PO_4)_2Mg_3$ findet sich, neben phosphorsaurem Kalk, in geringer
den Knochen und wird als unlöslicher Niederschlag erhalten, wenn
Lösung von normalem phosphorsauren Natrium (PO_4Na_3) mit der
ines Calciumsalzes zusammenbringt.

Gewöhnliches phosphorsaures Natron (PO_4Na_2H) fällt einen ähnlichen N schlag von *einfach saurem Magnesiumphosphat* PO_4MgH; das zweifach saur ist noch nicht dargestellt worden.

Kommen Magnesiumsalze mit *phosphorsaurem Natron*, freiem *Am* und *Ammoniaksalzen* gleichzeitig zusammen, so bildet sich ein weisser kr linischer Niederschlag von

Phosphorsaurem Ammonium-Magnesium $PO_4Mg(NH_4) + 6H_2O$. in reinem Wasser schwer, in ammoniakhaltigem Wasser fast völlig unlö Verbindung ist für die Erkennung des Magnesiums, wie auch umgekehr Nachweis der Phosphorsäure (§ 374) höchst charakteristisch. — Kleine zende Krystalle des Salzes scheiden sich aus faulendem Harn ab, auch es sich in manchen Harnsteinen, Guanosorten und in dem seltenen Mi Struvit.

Pyrophosphorsaures Magnesium $P_2O_7Mg_2$ hinterbleibt als feuerbeständiger stand beim Glühen des phosphorsauren Ammonium-Magnesiums (oder auch d fach sauren Magnesiumphosphats).

Mit **Arsensäure** gibt das Magnesium ganz entsprechend zusammeng Salze und Doppelsalze; so erhält man z. B. unter analogen Verhältnissen e obigen Verbindung sehr ähnliches, krystallinisches *arsensaures Ammonium-Mag* $AsO_4Mg(NH_4) + 6H_2O$.

692. *Kieselsaures Magnesium* im reinen Zustand ist künstlich nicht erhalten worden, doch kennt man eine ganze Reihe von Mine welche aus Magnesiumsilicaten oder magnesiumhaltigen Doppelsilicate stehen. Wir nennen hier u. a. die Namen Olivin, Serpentin, ' Meerschaum, Augit, Hornblende, Asbest — vorbehaltlich nähere sprechung im mineralogischen Theil.

Borsaures Magnesium. Das in schönen Formen des regulären Systems k lisirende Mineral Boracit besteht aus borsaurem Magnesium in Verbindun Chlormagnesium.

[redacted]

agnesium in Form von *phosphorsaurem Ammonium-Magnesium* als krystal-
inischer Niederschlag aus.

Eine bemerkenswerthe Flammenfärbung wird durch Magnesium nicht her-
orgebracht.

Bedeutung des Magnesiums in physiologischer und agronomischer Hinsicht.

694. Wie schon vorhin erwähnt, nimmt auch das Magnesium an der Zu-
ammensetzung der Organismen regelmässigen Antheil. Bei den Thieren
nden wir phosphorsaures Magnesium als einen (gegenüber dem phosphor-
auren Kalk freilich zurücktretenden) Bestandtheil der Knochen. Die Schalen
r Muscheln u. s. w. enthalten neben viel kohlensaurem Kalk auch etwas
agnesiumcarbonat.

In der Asche der Pflanzen lässt sich stets Magnesium nachweisen und
war meist als phosphorsaures Magnesium. Obgleich der Menge nach hinter
em Calcium gewöhnlich zurückstehend*), ist das Magnesium, wie specielle
ersuche gelehrt haben, doch ein durchaus unentbehrlicher Pflanzenbe-
andtheil, und Magnesiumverbindungen gehören daher zu den unerlässlichen
flanzennährstoffen. Uebrigens ist in fast allen Bodenarten Magnesium genug
rhanden, um den verhältnissmässig nicht grossen Bedarf der Pflanzen zu
cken, und es tritt daher selten der Fall ein, dass magnesiumhaltige Hülfs-
inger erforderlich sind.

Vorkommenden Falls sind dergl. (in Form von Abraumsalzen, dolomitischem
alkstein, Mergel etc.) leicht genug zu beschaffen. — Zu bemerken ist, dass
hlormagnesium (noch mehr als Chlorcalcium § 674), wenn in grösserer Menge
egeben, die Pflanzen schädigt. Dagegen haben sich schwefelsaures Magnesium
nd die von Stassfurt aus in den Handel gebrachten magnesiumsulfathaltigen
alipräparate in vielen Fällen bewährt. — Wahrscheinlich ist die Wirkung der
agnesiumsalze häufig nur eine indirecte, ähnlich wie wir solche beim Gyps kennen
rnten (§ 675).

Rückblick auf die Metalle der alkalischen Erden.

695. *Calcium*, *Baryum*, *Strontium* und *Magnesium* bilden ihrer vielen ge-
einsamen Eigenschaften halber eine natürliche Gruppe: die der alkalischen
rdmetalle. Ihre Oxyde und Hydroxyde nannte man „alkalische Erden",
eil sie, in manchen Stücken an die eigentlichen Alkalien erinnernd, in ihren
ussern Eigenschaften ein mehr oder minder „erdartiges" Verhalten zur Schau
agen.

Was die einzelnen Glieder dieser Gruppe anlangt, so kann man davon
wei Unterabtheilungen unterscheiden: indem Baryum, Strontium, Calcium
ffenbar eine engere Stufenfolge bilden, während das Magnesium (für sich
owohl, als nach dem Verhalten seiner Verbindungen) schon wesentlichere
bweichungen zeigt und gewissermassen den Uebergang zu den Metallen
r nächstfolgenden Gruppen vermittelt.

Von den Metallen der alkalischen Erden ist zu vermerken, dass sie
urch Erhitzen mit *Kohle* (oder durch Wasserstoff) aus ihren Verbindungen

---

*) Nur in einzelnen Fällen, wie bei den Getreidekörnern z. B., finden wir
as Magnesium dem Calcium gegenüber vorherrschend.

nicht reducirt werden können; sie sind vielmehr (mit Ausnahme des Magnesiums) nächst denen der eigentlichen Alkalien die leichtest oxydirbaren aller Metalle. — Ihre Hydroxyde sind, wiewohl in sehr verschiedenem Grade, sämmtlich in Wasser löslich und gehören zu den kräftigsten Basen, werden aber in beiderlei Hinsicht von den eigentlichen Alkalien weit übertroffen. — Die normalen kohlensauren und phosphorsauren Salze dieser Gruppe sind (wie die fast aller übrigen Metalle) in Wasser nicht löslich und befinden sich dadurch im Gegensatz zu denen der Alkalimetalle. Die Carbonate der beiden Gruppen sind ausserdem noch dadurch unterschieden, dass die der Alkalien in der Hitze beständig sind, während die der alkalischen Erden (kohlensaures Baryum freilich sehr schwierig) beim Glühen Zersetzung erfahren. Die Sulfate der alkalischen Erden sind, was sonst zu den Seltenheiten gehört, unlöslich oder sehr schwer löslich, mit alleiniger Ausnahme des Magnesiumsulfats, welches ein leichtlösliches Salz ist.

3. Metalle der eigentlichen Erden.

26. Aluminium

Al = 27,4.

696. Vorkommen: Das Aluminium ist eines der meist verbreiteten Elemente und vielleicht das häufigste aller Metalle. Auch die Art seines Vorkommens ist eine mannigfaltige. Man findet es niemals gediegen; zuweilen als Oxyd (Korund, Smirgel etc.) und Hydroxyd (Hydrargyllit, Bauxit); stellenweise auch als Sulfat (Aluminit, Alaunstein) und Fluorid (Kryolith); bei weitem am häufigsten aber in Form von Aluminiumsilicaten, welche [redacted]

Wasser fast vollkommen unveränderlich, schmilzt in starker Glüh-
ohne sich erheblich zu oxydiren und verbrennt an der Luft nur in
ünner Blättchen oder als feines Pulver. Salpetersäure lässt das Metall
dert, Schwefelsäure löst es nur in der Siedhitze, Salzsäure dagegen
verdünnten und kalten Zustand sehr leicht unter lebhafter Wasser-
wicklung. — Bemerkenswerth ist, dass auch Kali- und Natronlauge
minium unter *Wasserstoff*entwicklung auflösen, was nur bei wenigen
der Fall ist und in der Bildung einer besonderen Art salzartiger
ungen (s. u.) seinen Grund hat.

Aluminium lässt sich leicht giessen, zu Blech walzen, zu Draht
nd sonst in der mannigfachsten Weise verarbeiten. Bei seiner Unver-
hkeit an der Luft würde es somit einer ausgedehnten Anwendung fähig
seines geringen Gewichts halber für manche Zwecke vor anderen
entschieden den Vorzug verdienen, wenn es gelänge, dasselbe auf
und wenig kostspielige Weise im Grossen herzustellen.

hat sich in neuerer Zeit vielfach mit dieser Aufgabe beschäftigt, ohne
gehegten Erwartungen sich vollständig erfüllt hätten, da seine Gewinnung
ner die etwas umständliche und kostspielige des Natriums voraussetzt, und
die so massenhaft vorhandenen Aluminiumverbindungen keineswegs ohne
zur Metallgewinnung geeignet sind. — Gleichwohl benutzt man schon
minium zur Herstellung von Schmuckgegenständen, Löffeln etc., sowie
nschaftliche Apparate, die bei genügender Festigkeit möglichst geringes
haben sollen (chemische Waagen, Fernrohre u. a.). Zu ähnlichen Zwecken
ch die Aluminiumbronze, d. i. eine Legirung von Kupfer und Alu-
welche von fast goldartiger Farbe, sehr hart und gut zu bearbeiten ist.

Verbindungen des Aluminiums.

. **Aluminium und Sauerstoff** geben nur *Aluminiumoxyd* Al_2O_3
de, Alaunerde). In Sauerstoff oder Luft erhitzt, oxydirt sich Alu-
schwierig. Man stellt das Oxyd dar, indem man das Hydroxyd
erhitzt, oder durch stärkeres Glühen von schwefelsaurem Aluminium
noch schwefelsaurem Ammonium-Aluminium, sogen. Ammoniakalaun,
- Es ist eine weisse, erdige Masse, die von Wasser gar nicht und,
rk geglüht, auch von Säuren und Alkalilaugen nicht merklich gelöst
Durch Schmelzen mit sauren schwefelsauren oder mit ätzenden Alkalien
in lösliche Verbindungsformen gebracht werden.) Höchst feuer-
g und erst bei der Hitze des Knallgasgebläses schmelzbar. Das
lzene Oxyd ist durchsichtig wie Glas und ausnehmend hart.

der Natur findet man (hexagonal) krystallisirtes Aluminiumoxyd,
an Härte dem Diamanten fast gleich kommt und von den Minera-
Korund genannt wird. Gewisse Varietäten desselben, die (durch
von Chrom) schön roth oder blau gefärbt sind, heissen Rubin und
und werden zu den werthvollsten Edelsteinen gezählt. Der seiner
albar als Schleif- und Polirmittel viel gebrauchte Smirgel ist ein
noxyd und Kieselsäure vermengtes Aluminiumoxyd.

chemischer Hinsicht unterscheidet sich Aluminiumoxyd von den bisher
eten sehr wesentlich, da es mit den Elementen des *Wassers* niemals
ich vereinigt und an und für sich auch gegen Säuren sehr indifferent
n (indirect zu erhaltendes) Hydroxyd aber nimmt insofern eine Dop-

pelstellung ein, als es bald als schwache Basis, bald als schwache Säure z
fungiren vermag, je nachdem es sich Säuren oder Basen von stärkerem Cha
rakter gegenüber befindet.

698. ***Aluminiumhydroxyd*** AlO_3H_3 (richtiger wohl $Al_2O_6H_6$). Die
auch *Thonerdehydrat* genannte Verbindung würde einer Vereinigung des Oxyde
mit Wasser nach der Gleichung:

$$Al_2O_3 + 3H_2O = 2AlO_3H_3$$

entsprechen, ist aber wie gesagt auf diese Weise nicht darstellbar. Man er
hält es dagegen wie folgt: Versetzt man eine Lösung von *schwefelsaurem Aluminium* mit wässrigem *Ammoniak*, so wird Aluminiumhydroxyd, indem e
der stärkeren Basis weichen muss, als unlöslicher Niederschlag ausgeschieden,
während schwefelsaures Ammonium in Lösung verbleibt:

$$\underset{\text{Schwefelsaur. Aluminium}}{(SO_4)_3Al_2} + \underset{\text{Ammoniumhydroxyd}}{6(NH_4)HO} = \underset{\text{Schwefelsaur. Ammonium}}{3SO_4(NH_4)_2} + \underset{\text{Aluminiumhydroxyd}}{2AlO_3H_3}$$

Kali- und Natronlauge wirken zwar ähnlich wie Ammoniak, sind aber des
halb hier nicht recht geeignet, weil ein Ueberschuss derselben den entstandenen
Niederschlag wieder auflösen würde. Pottasche und Soda bewirken (da ein kohlen
saures Aluminium nicht existirt) gleichfalls die Fällung von Hydroxyd, ohne das
selbe weiterhin zu verändern und können daher in unserem Falle den Salmiakgeist
ersetzen. — In ganz entsprechender Weise werden auch andere lösliche Aluminium-
salze zersetzt; am häufigsten benutzt man für obigen Zweck den bekannten
Alaun (d. i. *Kalium-Aluminiumsulfat*, s. w. u.).

Das Aluminiumhydroxyd bildet frisch ausgefällt einen weissen, durch-
scheinend kleisterähnlichen Niederschlag, der beim Austrocknen sehr stark zu-
sammenschrumpft. Es ist in Wasser gänzlich unlöslich, ohne Geschmack und
Wirkung auf Lackmus. Die Verbindung löst sich sowohl in Säuren, wie auch
in Kali- oder Natronlauge leicht auf; es beruht das auf ihrem eigenthümli
chen Doppelcharakter, vermöge dessen sie im ersten Falle Aluminiumsalze, im
andern „aluminiumsaure" Salze (Aluminate) erzeugt. — In der Hitze zerfällt
das Hydroxyd in Wasser und Aluminiumoxyd. (Bei schwächerem Erwärmen
verbleibt zunächst ein wasserstoffärmeres Hydroxyd AlO_2H.)

699. Aluminiumhydroxyd besitzt eine bemerkenswerthe Anziehungskraft
für organische Farbstoffe, derart, dass es solche ihren Lösungen entzieht und
unlösliche Verbindungen eingeht. Fügt man zu mit einer Farbholzabkochung
versetzter Alaunlösung Ammoniak oder Soda, so erscheint das niederfallende
Hydroxyd von dem beigemengten Farbstoffe lebhaft gefärbt, während die
Flüssigkeit ihre Farbe fast gänzlich verliert. Auf diese Weise erhaltene far-
bige Thonerdeniederschläge werden unter dem Namen Farblacke vielfach
benutzt. — Auch bereits ausgeschiedenes Hydroxyd ist befähigt, Farbstoffe
zu fixiren. In der Zeugfärberei pflegt man die Stoffe mit einem Thonerdesalze
vorher zu „beizen". Dazu dient in der Regel eine Lösung von *essigsaurem Aluminium*, mit welcher das Zeug getränkt wird. Gelindes Erhitzen durch
Wasserdämpfe genügt, das leicht zersetzbare essigsaure Salz zu zerstören und
Aluminiumhydroxyd in der Faser des Gewebes niederzuschlagen. Wird das
also behandelte Zeug in eine Farbstofflösung gebracht, so vermittelt das
Faser fest anhaftende Hydroxyd die Anziehung des Farbstoffes und eine
dauerhafte Färbung des Gewebes.

Von Mineralien, welche ausschliesslich oder der Hauptsache nach aus Alumi- hydroxyd von obiger Zusammensetzung bestehen, erwähnen wir Hydrargyllit Bauxit. — Der Diaspor hat die Zusammensetzung AlO_2H und ist dem- anzusehen als ein der Elemente des *Wassers* theilweise beraubtes Aluminium- yd: $AlO_3H_3 = H_2O + AlO_2H$. — Ein Hydroxyd letzterer Zusammensetzung , wie beiläufig oben erwähnt, auch künstlich dargestellt werden.

700. **Aluminium und Schwefel** vereinigen sich in der Hitze direct. Die ge Verbindung *Schwefelaluminium* Al_2S_3 kann auch erhalten werden, indem das Oxyd in Schwefelkohlenstoffdampf zum Glühen erhitzt. (Vergl. § 686.) lich dem Schwefelmagnesium wird es schon durch *Wasser* zersetzt: es ent- n Aluminiumhydroxyd und Schwefelwasserstoff. — Dem entsprechend kann efelwasserstoff in der Lösung von Aluminiumsalzen keinerlei Niederschlag er- en; durch Schwefelammonium erhält man (unter Freiwerden von Schwefel- rstoff) einen solchen von Aluminiumhydroxyd.

---

701. **Salze des Aluminiums**. Das Aluminium vermag, wie erwähnt, zwei Richtungen hin Salze zu bilden. Entschiedenen Säuren gegenüber ilt sich sein Hydroxyd als Basis und erzeugt mit ihnen die eigentlichen miniumsalze, d. i. Säuren, welche an Stelle von Wasserstoff Aluminium lten. Starken Basen gegenüber übernimmt das Aluminiumhydroxyd rseits die Rolle der Säure, und die daraus hervorgehenden „aluminium- n Salze", gewöhnlich Aluminate genannt, sind mithin zu betrachten als iniumhydroxyde, welche an Stelle des Wasserstoffs ein weiteres Metall hliessen.

Mit schwächeren Basen, wie auch mit Säuren von nur schwach ausge- em Charakter (*Kohlensäure* z. B.) tritt das Aluminiumhydroxyd nicht oder schwierig in Wirkung, und die betreffenden Salze sind, wenn überhaupt rend, durchweg sehr unbeständig. — Wir betrachten zunächst die igere Classe der eigentlichen

Aluminiumsalze

(Aluminiumoxydsalze, Thonerdesalze).

702. Dieselben enthalten an Stelle von 3 Atom *Wasserstoff* der betreffen- Säure 1 Atom *Aluminium*, wonach das Aluminium als dreiwerthig sich rt (was auch bereits in der Zusammensetzung des Oxyds, Hydroxyds Sulfids zum Ausdruck gelangte).

Ob das Aluminium wirklich ein 3 werthiges Element ist, oder nur aus be- ren Gründen scheinbar als solches fungirt, braucht hier noch nicht näher hieden zu werden. Viele nehmen an, das Aluminiumatom sei eigentlich thig; es seien jedoch allemal 2 Atome — mit je einer ihrer Affinitätsein- n gegenseitig sich bindend — zu einem untrennbarem Ganzen: einem „Doppel- " verbunden, das demnach 6 freie Affinitätseinheiten aufzuweisen hätte. Ansicht wird dadurch gestützt, dass allerdings keine Aluminiumverbindung ger als 2 Atome des Metalls zu enthalten scheint. — Für Erläuterung der that- lichen Verhältnisse, um die es zunächst sich hier handelt, ist es offenbar gültig, ob wir mit 6 werthigen Doppelatomen oder mit 3 werthigen Einzel- en rechnen; letzteres hat den Vorzug der Einfachheit.

703. ***Chloraluminium*** $AlCl_3$ oder Al_2Cl_6 (die einfachere Formel ist aus r zu erörternden Gründen die minder wahrscheinliche). — Fein zertheiltes inium verbrennt in Chlorgas zu Aluminiumchlorid. — Das Oxyd wird Chlor allein nicht zersetzt; leitet man aber *Chlor* über ein glühendes

Gemenge von *Aluminiumoxyd* und *Kohle*, so erfolgt unter der vereinten Wirkung von zweierlei Affinitäten eine Zerlegung des Aluminiumoxyds, und es wird einerseits *Chloraluminium*, andrerseits *Kohlenoxyd* gebildet:*)

$$Al_2O_3 + 3C + 6Cl = Al_2Cl_6 + 3CO.$$

Das Chloraluminium verflüchtigt sich ohne zu schmelzen und sublimirt in farblosen Krystallblättchen. Es ist sehr zerfliesslich und in Wasser leicht löslich. — Aus sehr concentrirter Lösung scheiden sich in der Kälte wasserhaltige Krystalle der Zusammensetzung $Al_2Cl_6 + 12H_2O$ ab. Diese wasserhaltige Verbindung kann auch durch Auflösen des Hydroxyds in Salzsäure gewonnen werden. — Dampft man die Lösung stark ein, so zersetzt sich das Chloraluminium (ähnlich wie Chlormagnesium § 687) rückwärts zu Aluminiumoxyd und Chlorwasserstoff.

Mit *Chlorkalium, Chlornatrium* etc. vereinigt sich Chloraluminium zu krystallisirbaren Doppelchloriden; die Natriumverbindung $AlCl_3 . NaCl$ dient gewöhnlich zur Darstellung des Aluminiummetalles.

Fluoraluminium $AlFl_3$ (oder Al_2Fl_6) bildet sich beim Ueberleiten von Fluorwasserstoff über erhitztes Aluminiumoxyd und sublimirt in farblosen Krystallen. Es ist in Wasser unlöslich und sehr beständig. Mit Alkalifluoriden geht es unlösliche Doppelverbindungen ein:

Natrium-Aluminiumfluorid $AlFl_3 + 3NaFl$ findet sich natürlich gebildet als Kryolith, ein eisähnlich durchscheinendes Mineral, welches hauptsächlich in Grönland vertreten und zur Gewinnung des Aluminiums, sowie auch von Soda verwendbar ist.

Salpetersaures Aluminium $(NO_3)_3Al$ krystallisirt schwierig, ist leicht löslich und sehr zerfliesslich. Durch Auflösen des Hydroxydes in Salpetersäure zu erhalten.

704. *Schwefelsaures Aluminium* $(SO_4)_3Al_2$ (*schwefelsaure Thonerde*) wird durch Auflösen des Hydroxyds in Schwefelsäure und Abdampfen zur Krystallisation in glänzenden Blättchen gewonnen, welche die Zusammensetzung $(SO_4)_3Al_2 + 18H_2O$ besitzen und in Wasser sehr löslich sind. Beim Erhitzen entweicht das Krystallwasser, später auch Schwefeldioxyd und Sauerstoff und es verbleibt Aluminiumoxyd. — Im Grossen pflegt man das Salz durch Auflösen des Bauxits (§ 699) in verdünnter, oder durch Zersetzung von kieselsaurem Aluminium (reinem Thon, Kaolin) mittelst concentrirter Schwefelsäure darzustellen und das im Krystallwasser geschmolzene Salz in Platten auszugiessen. — Die Verbindung, welche auch im Mineralreich (als sogen. Haarsalz) sich findet, dient gegenwärtig zu vielen Zwecken, für welche man früher ausschliesslich Alaun (s. u.) benutzte: nämlich in der Färberei, sowie auch als Zusatz beim Leimen des Papiers.

Ausser dem normalen Salz $(SO_4)_3Al_2$ kennt man noch sogen. basische Aluminiumsulfate, welche ihrer Zusammensetzung nach als Doppelverbindungen von normalem Sulfat mit Aluminiumhydroxyd angesehen werden können. Eine Lösung des normalen Sulfats vermag noch Hydroxyd aufzulösen unter Bildung des basischen Salzes: $(SO_4)_3Al_2, Al_2O_6H_6$, welches *halb-schwefelsaures Aluminium* genannt wird und eine lösliche, gummiähnliche Substanz darstellt. Wird die Lösung zum Sieden erhitzt, so scheidet sich unlösliches *drittel-schwefelsaures Aluminium* $(SO_4)_3Al_2, 2Al_2O_6H_6$ (d. i. 3 mal $SO_8Al_2H_4$) aus. Letzteres Salz, mit Krystallwasser vereinigt, findet sich natürlich gebildet als Aluminit.

---

*) Einen Fall ganz analoger Zersetzung bot uns die Darstellung des *Chlorsiliciums* (§ 530).

705. Alaune. Das Aluminiumsulfat vereinigt sich mit den schwefel-uren Salzen der Alkalimetalle (auch des Ammoniums) zu sehr charakte-tischen Doppelsalzen, welche Alaune genannt werden. Bezeichnend für Alaune ist, dass sie sämmtlich in regulären Octaëdern krystallisiren und nämliche Menge Krystallwasser einschliessen. Ihrer ausgezeichneten ystallisirbarkeit halber können sie ohne Schwierigkeit im reinen Zustand wonnen werden, wesshalb einige derselben (an Stelle des minder gut stallisirenden Aluminiumsulfats) häufige Anwendung finden.

706. *Kalium-Aluminiumsulfat* (*schwefelsaure Kali-Thonerde*, *Kali-Alaun* r „*Alaun*" schlechtweg). — Zusammensetzung: $(SO_4)_3Al_2, SO_4K_2 + 24H_2O$, r einfacher geschrieben $(SO_4)_2AlK + 12H_2O$. — Der gewöhnliche Alaun, es der am längsten bekannten Salze, bildet grosse farblose Octaëder,*) che in 8 Th. kalten und einer weit geringeren Menge heissen Wassers sich n. Er besitzt einen süsslich sauren, stark zusammenziehenden („adstrin-nden") Geschmack und röthet (was auch vom normalen Aluminiumsulfat) den blauen Lackmusfarbstoff, da das schwach basische Aluminiumoxyd Wirkung der Säure nicht vollständig aufhebt. Beim Erhitzen schmilzt bläht sich unter Verlust des Krystallwassers stark auf und gibt eine weisse, r poröse und leichte Masse (gebrannter Alaun). Nach heftigem Glühen leibt ein Gemenge von Aluminiumoxyd und schwefelsaurem Kalium.

707. Wird eine Lösung von gewöhnlichem Alaun mit Aluminiumhydroxyd echt (oder mit einer zur völligen Zersetzung nicht hinreichenden Menge vermischt), so bildet sich ein unlösliches „basisches" Doppelsalz von der mmensetzung $(SO_4)_2AlK, AlO_3H_3$, das demnach als eine Verbindung von öhnlichem Alaun mit Aluminiumhydroxyd anzusehen ist. Dieser *basische unlösliche Alaun* findet sich auch nicht selten als Mineral und heisst als hes Alaunstein (Alunit).

708. Der gewöhnliche (lösliche) Alaun kommt fertig gebildet weit sel-r vor (als Auswitterung mancher Gesteine, in vulkanischen Wässern etc.) wird daher stets künstlich bereitet. Man gewinnt ihn hauptsächlich auf erlei Weise:

a) Durch Vermischen der beiden einfachen Salze. — Schwefelsaures Alu-um und schwefelsaures Kalium, in concentrirter Lösung zusammengebracht, ugen direct Alaun, welcher seiner geringen Löslichkeit halber alsbald in en Krystallen: als sogen. Alaunmehl sich ausscheidet.

Das erforderliche Aluminiumsulfat stellt man entweder wie oben erläutert Aluminiumsilicaten etc. und Schwefelsäure) dar, oder man benutzt dazu den n. Alaunschiefer. Der Alaunschiefer ist ein von Schwefelkies und braun-nartigen Substanzen durchsetzter Thonschiefer und kann im wesentlichen be-tet werden als eine Mischung von Aluminiumsilicat, Zweifach-Schwefeleisen brennbarer organischer Substanz. Indem man nöthigenfalls noch Brenn-rial hinzufügt, lässt der in Haufen gebrachte Alaunschiefer sich entzünden und n Röstprocess unterwerfen. Dieser ist von mannigfachen Oxydationsvorgängen itet. Das *Zweifach-Schwefeleisen*, indem es in der Hitze einen Theil seines efels entlässt, verwandelt sich in *Einfach-Schwefeleisen*, und dieses geht unter Einfluss des atmosphärischen Sauerstoffs allmählig in *schwefelsaures Eisen*

*) Bei Gegenwart kleiner Mengen von basischem Aluminiumsulfat krystallisirt Alaun ausnahmsweise in Würfeln.

(Eisenvitriol) über. Der freiwerdende Schwefel verbrennt zu *Schwefeldi* ches theilweise entweicht, grossentheils aber unter diesen Umständen in *säure* übergeht, welche dann ihrerseits auf das Aluminiumsilicat einwirkt ı Abscheidung von Kieselsäure) Aluminiumsulfat erzeugt. (Manche Ala und namentlich auch die sogen. Alaunerde sind so leicht veränderlich auch ohne besondere Röstung die entsprechenden Produkte liefern, wen zeitweise mit Wasser befeuchtet, einige Zeit der Luft aussetzt.) — D laugen mit Wasser gewinnt man eine noch unreine Lösung, welche d des Eisens und Aluminiums enthält. Wird die hinlänglich concentrirte I mit schwefelsaurem Kalium versetzt, so scheidet sich Alaunmehl ab, wä Eisensulfat in der Mutterlauge verbleibt, die daher noch auf Eisenvitriol ı werden kann. (Letzteren kann man auch vor Zusatz des Kaliumsulfa stark concentrirten Lauge grossentheils auskrystallisiren lassen, da er Wasser schwieriger löslich, als Aluminiumsulfat.)

b) Aus dem natürlichen Alaunstein. Dieses hauptsächlich in von Rom sich findende Mineral, dessen Zusammensetzung oben ber geben wurde, braucht man nur zu erhitzen, um Zersetzung ir *Aluminiumoxyd* und gewöhnlichen *Alaun* herbeizuführen, welch' letz dem unlöslichen Aluminiumoxyd durch Auslaugen. getrennt wird. — cher Lösung (welche meist noch Spuren von basischem Salze enthält lisirt der Alaun, bei übrigens unveränderter Zusammensetzung, fü lich in Würfeln. Diesen sogen. kubischen oder römische pflegt man in der Färberei vorzugsweise zu schätzen, weil er (im (zu dem nach a. bereiteten) fast niemals Eisen enthält.

709. *Ammonium-Aluminiumsulfat* (*schwefelsaure Ammoniak-Ammoniakalaun*), von der Zusammensetzung $(SO_4)_3Al_2, SO_4(NH_4)_2$ - oder $(SO_4)_2Al(NH_4) + 12H_2O$, wird auf ganz entsprechende W gestellt, indem man an Stelle des Kaliumsulfats schwefelsaures Am Anwendung bringt. Der Ammoniakalaun ist äusserlich vom Kaliala zu unterscheiden, gibt aber die Reactionen der Ammoniumver (§ 643) und hinterlässt nach dem Glühen nur Aluminiumoxyd.

[redacted]

tanzen (§ 51) und besitzen zudem die Fähigkeit, aus gemischten ngen in jedem beliebigen Verhältniss zusammenzukrystallisiren (d. i. an Aufbau ein und des nämlichen Krystallindividuums in variabelem Ver-iss Antheil zu nehmen oder, wie man gewöhnlich sagt: „isomorphe hungen" einzugehen). — Näheres über die hierher zu zählenden Ver-ngen folgt bei den betreffenden Metallen.

12. *Phosphorsaures Aluminium* PO_4Al fällt aus Alaunlösung auf Zu-von phosphorsaurem Natron als weisser, amorpher Niederschlag, welcher iren (ausser *Essigsäure*) leicht löslich ist. — Das Mineral Wawellit ist sisches Phosphat von der Zusammensetzung $AlO_3H_3, 2PO_4Al + 5H_2O$. Kalaït (orientalische Türkis) ist der Hauptsache nach $P_2O_{11}Al_4 + 5H_2O$ lurch etwas Kupfer schön blau gefärbt.

13. *Kieselsaures Aluminium.* Versetzt man die Lösung eines Alumi-salzes mit kieselsaurem Alkali (Wasserglaslösung § 584), so erhält man amorphen Niederschlag von der Zusammensetzung $Si_3O_9Al_2$. — Von erem Interesse sind die Silicate und Doppelsilicate des Aluminiums, e das Mineralreich in erstaunlicher Mannigfaltigkeit darbietet, und von wir die wichtigsten hier vorläufig aufführen wollen.

eines (oder nahezu reines) *Aluminiumsilicat* haben wir in den Mineralen ien und Andalusit, beide nach der Formel SiO_5Al_2 zusammengesetzt und len in schönen Krystallen auftretend. Ein wasserhaltiges und dabei un-llinisches Aluminiumsilicat repräsentirt der Thon, auf den wir nachher zu-kommen.

14. Von den höchst zahlreichen **Doppelsilicaten** des Aluminiums sind glich bemerkenswerth

a) von wasserfreien Verbindungen:

) *Thonerde-Alkalisilicate.* Hierher als wichtigste Repräsentanten die ahl der sogen. „Feldspathe" und „Glimmer" der Mineralogen. Von en unterscheidet man

Kalifeldspath (Orthoklas) Si_3O_8AlK und
Natronfeldspath (Albit) Si_3O_8AlNa.

usammensetzung entspricht nicht immer genau diesen Formeln, son-es können *Kalium* und *Natrium* sich theilweise gegenseitig vertreten, auch ein Theil des *Aluminiums* durch *Eisen* ersetzt sein. — Noch mehr gilt ür die sehr wechselnd zusammengesetzten Glimmerarten, unter denen (nach dem vorzugsweise charakteristischen Bestandtheil) den gewöhn-oder Kaliglimmer und den seltnern Lithionglimmer als Hauptarten cheidet. —

s gehören ferner zu dieser Gruppe der schön krystallisirende Leucit Si_2O_6AlK, atronhaltige Oligoklas und der lithiumreiche Spodumen, letzterer hr complicirter Zusammensetzung.

) *Thonerde-Erdalkalisilicate.* Auch die hierher gehörigen Verbindungen n ihres mineralogischen Verhaltens halber z. Th. den Feldspath- und erarten zugezählt, und erwähnen wir als Beispiele den Magnesia-ner und den Kalkfeldspath (Anorthit) $Si_2O_8Al_2Ca$. — Der Labra-st als Verbindung von Kalk- und Natronfeldspath zu betrachten.

Die gegenseitige Vertretbarkeit gewisser Bestandtheile (welche m den meisten natürlichen Silicaten — ähnlich wie bei den Alaunen § 7 obachtet) zeigt sich besonders schön bei der Gruppe der „Granate". Typus derselben kann der Kalk-Thonerdegranat gelten, welch reinsten Zustand die Zusammensetzung $Si_3O_{12}Al_2Ca_3$ besitzt und seh rakteristische Krytallformen: reguläre Rhombendodekaëder („Granato aufweist. Man findet nun häufig „Granate", d. i. Minerale von ganz der lichen Form und sonst sehr ähnlichen Eigenschaften, welche bei üb unveränderter Zusammensetzung an Stelle des *Aluminiums* : *Eisen*, an des *Calciums* : *Magnesium*, *Mangan* etc. enthalten — und noch häufig der Fall ein, dass die Vertretung statt einer vollständigen nur eine thei ist, dass also z. B. Eisen neben Aluminium; Calcium neben Magnesium gleichzeitig vorkommt.

b) Von den wasserhaltigen Thonerdesilicaten,

welche meistens der Gruppe der sogen. „Zeolithe" angehören, führe als Beispiele an: Mesotyp $Si_3O_{10}Al_2Na_2 + 2H_2O$, Analcim Si_2O_{12} $+ 2H_2O$ und Stilbit $Si_6O_{16}Al_2Ca + 6H_2O$. — Die Zeolithe untersc sich von den wasserfrei krystallisirten Silicaten durch ihre leichte Ze barkeit (§ 521), finden sich meist nur vereinzelt in Hohlräumen d birgsarten und treten selten in grösseren Massen auf.

Der (nicht zu den Zeolithen gehörige) Chlorit von sehr complicirter Z mensetzung ist der Hauptsache nach ein wasserhaltiges *Aluminium-Magnesiu* und macht als „Chloritschiefer" eine eigene Gebirgsart aus.

715. Art des Vorkommens der Aluminiumsilicate. Auch die hä verbreiteten Aluminiumsilicate (darunter vornehmlich Feldspathe und Gli kommen verhältnissmässig nur selten für sich (als selbstständige Min vor. Zumeist trifft man sie in mannigfaltigster Weise unter sich un anderen Mineralen mechanisch gemengt. — Minerale oder Mineralgen [redacted]

Trachyt setzt sich der Hauptmasse nach aus verschiedenen Feldspath-rietäten zusammen.

Die vorgenannten Gesteine enthalten sonach (wenn man auf die Zu-mmensetzung der einzelnen Minerale zurückgeht) neben kieselsaurem Alu-inium vorwiegend *Alkalisilicate* (§ 714[1]) und freie *Kieselsäure* (richtiger iciumdioxyd) in Form von Quarz (§ 513). — Bei den folgenden bilden gegen *Calcium-Magnesiumsilicate* (als Augit und Hornblende, § 692) die sentlichen Begleiter der kieselsauren Thonerde. So bestehen der Haupt-che nach:

Syenit aus Feldspath und Hornblende; Grünstein aus Kalkfeldspath er Labrador und Hornblende oder Augit; Melaphyr aus Oligoklas und git. Dolerit und Basalt setzen sich wesentlich aus Labrador und Augit sammen und verdanken einem ansehnlichen Eisengehalt ihre meist dunkle rbung.

Alle hier aufgeführten gehören ohne Zweifel zu den ältesten Gesteins-dungen („ursprünglichen" Gesteinen). Insofern sie meist, wie es scheint, s glühend geschmolzenen Mineralmassen hervorgingen, nennt man sie wohl ch plutonische Gesteine.

716. Thon ist im wesentlichen kieselsaures Aluminium (§ 713). Er ist n ursprüngliches Mineralgebilde, sondern verdankt seine Entstehung dem rwitterungsprocess aluminiumhaltiger Doppelsilicate und zwar vor-mlich der Feldspathe (resp. der feldspathreichen Gesteine: Granit etc.). em durch die lösende Wirkung des Wassers, der atmosphärischen Kohlen-re etc. die kieselsauren Alkalien allmählig weggewaschen werden (§ 585), ibt *kieselsaures Aluminium*, als unlösliche und höchst beständige Ver-dung, in feinster Zertheilung übrig.

Der reinste Thon: Kaolin oder Porzellanerde genannt, ist eine sse, amorphe, undurchsichtige Masse, deren Zusammensetzung durch die mel $Si_2O_7Al_2 + 2H_2O$ ausdrückbar ist. Er saugt begierig Wasser auf l bildet damit eine zähe knetbare („plastische") Masse. Durch Erhitzen Glühen („Brennen") wird er hart und klingend und erweicht alsdann ht mehr in Wasser. Reiner Thon ist „feuerbeständig", d. h. im stärksten nfeuer nicht (wohl aber im Knallgasgebläse) schmelzbar. — In reinster m findet sich der Thon im allgemeinen nur sparsam und stets an dem seiner Entstehung, d. h. dem Gestein auflagernd, durch dessen Verwitte-g er sich bildete. — Meist sind die Bedingungen derart, dass der Thon on während oder bald nach seiner Entstehung durch Wasser weg-chwemmt ward und erst an tiefer gelegenen, oft sehr weit entfernten en zur Ablagerung gelangen konnte. Er findet dabei Gelegenheit, mit erweitigen Verwitterungs- und Zertrümmerungsprodukten der verschiedensten sich zu mischen, und so kommt es, dass der

Gewöhnliche Thon keineswegs mehr aus reinem Aluminiumsilicat teht, sondern sehr verschiedenartige Beimengungen enthalten kann, wo-ch die oben beschriebenen Eigenschaften mehr oder minder verändert den. Die gewöhnlichen Beimischungen sind Quarz (in feinster Zer-ilung wie auch als feinerer oder gröberer Quarzsand), Eisenoxyde,

[illegible]

... Bindemittel ... und ... [illegible]

718 ... ergibt ... [illegible] ... Bodenarten ... oder Anschwemmung ... [illegible] ... sich ... dem

[redacted]

basische Doppelsilicate von Calcium und Aluminium entstehen. Das Erhärten mit Wasser erklärt sich durch chemische Bindung desselben, indem krystallwasserhaltige Silicate (den Zeolithen vergleichbar) sich bilden.

Der sogen. römische oder **Roman-Cäment** wird einfach erhalten, indem man Kalkmergel von angemessenem Thongehalt (15—30 pCt.) in schwacher Glühhitze brennt. — Da es nicht leicht ist, auf diese Weise hinlänglich gleichartige Produkte zu erzielen, so fabricirt man jetzt den Cäment meist durch Glühen künstlicher Mischungen aus feingemahlenem Kalkstein und Thon und nennt diese Waare **Portland-Cäment**. Zu heftiges Glühen muss in allen Fällen vermieden werden, weil sonst die Masse zu schmelzen beginnt und alsdann mit Wasser nicht mehr erhärtet.

Uebrigens trifft man auch hin und wieder natürliche Produkte, die gemahlen und mit Kalkbrei vermischt, direct als Cämente verwendbar sind. Von diesen meist vulkanischen Erzeugnissen ist am bekanntesten der **Trass** des Brohlthals bei Andernach, der für Wasserbauten in grosser Menge verbraucht wird.

720. Ultramarin. Ein seltnes Mineral, der **Lasurstein** (Lapis Lazuli) ward seit Alters zur Gewinnung einer kostbaren Farbe, des **Ultramarins** benutzt. Genauere Analysen jenes Minerals ergaben, dass es nichts weiter enthält, als ein Doppelsilicat von Aluminium und Natrium nebst einigen Procenten schwefelsaurem Natrium und Spuren von Schwefelnatrium. Die Schönheit der Farbe erregte den Wunsch ihrer künstlichen Nachahmung, die auch nach vielen vergeblichen Versuchen so vollständig glückte, dass gegenwärtig das Ultramarin nicht nur eines der schönsten, sondern zugleich das wohlfeilste aller blauen Farbmateriale vorstellt. — Die Fabrikation geschieht einfach in der Weise, dass man ein Gemenge von weissem *Thon*, *schwefelsaurem Natrium* und *Kohle* vorsichtig glüht und die anfänglich **grün** erscheinende Masse nochmals mit etwas *Schwefel* gelinde erhitzt, wo dann die blaue Färbung zum Vorschein kommt. — Das Ultramarin wird durch Wasser, Luft und alkalische Substanzen in keiner Weise verändert, sehr leicht dagegen durch **Säuren**: die unter Entwicklung von *Schwefelwasserstoff* den Farbstoff völlig zerstören.

Hieraus ergibt sich, dass die blaue Färbung auffälligerweise bedingt wird durch das an sich ungefärbte und überdies nur in sehr geringer Menge vorhandene *Schwefelnatrium*. —

Ueber die technisch höchst wichtige Bedeutung des kieselsauren Aluminiums für die Fabrikation der **Thonwaaren** s. am Schluss der Metalle.

Aluminate.

721. Von diesen Verbindungen, die nach § 701 gleichbedeutend sind mit den Salzen des als „Säure" fungirenden Aluminiumhydroxyds, kennt man verhältnissmässig nur wenige. — Frisch gefälltes Aluminiumhydroxyd AlO_3H_3 löst sich in einem Ueberschuss von Kali- oder Natronlauge leicht auf, und durch vorsichtiges Verdampfen (bequemer auf Zusatz von Alkohol) lässt sich **Kaliumaluminat** AlO_3K_3 in krystallinischem Zustand gewinnen; das correspondirende **Natriumaluminat** AlO_3Na_3 ist nicht krystallisirbar. Ueberhaupt sind diese Aluminate nur wenig beständig; schon in Berührung mit Kohlensäure zersetzen sie sich unter Bildung von kohlensaurem Alkali und Ab-

scheidung von Aluminiumhydroxyd. — Eben diese leichte Zersetzba macht aber obige Verbindungen geeignet, in der Färberei als Beizmi (§ 699) zu dienen, wozu sie neuerdings (an Stelle der eigentlichen Alumin salze) auch vielfach benutzt werden.

Da ein entsprechendes *Ammonium-Aluminat* nicht existirt, so erklärt hieraus nicht allein die Unlöslichkeit des Aluminiumhydroxydes in Salmiak (§ 698), sondern auch die weitere Thatsache, dass durch Zusatz von Ammo salzen aus der Lösung der Alkalialuminate (oder aus irgend welchen i kalischer Lösung befindlichen Aluminiumverbindungen) alles Aluminium in seines Hydroxyds ausgefällt wird:

$$AlO_3K_3 + 3NH_4Cl = 3KCl + AlO_3H_3 + 3NH_3.$$

Die Aluminate der übrigen Metalle, soweit solche existiren, sind sämm in Wasser unlöslich. Hierher sind verschiedene Minerale zu rechnen wie der Spinell (*Magnesiumaluminat*), Chrysoberyll (*Berylliumaluminat*) und Ga (*Zinkaluminat*).

Merkmale der Aluminiumverbindungen.

722. Von den Metallen der Alkalien und alkalischen Erden untersch sich das Aluminium durch die gänzliche Unlöslichkeit seines Oxydes Hydroxyds in Wasser, daher die Bezeichnung als Erden (insofern man „Erde" den Begriff der Unlöslichkeit zu verbinden gewohnt war).

Aluminiumhydroxyd wird aus den Aluminiumsalzen nicht blos d wirkliche Basen wie *Kali, Natron* und *Ammoniak* ausgefällt, sondern dass geschieht (wegen Unbeständigkeit des kohlensauren und Schwefel-Aluminiu auch durch *Soda* und *Schwefelammonium* (§§ 698; 700). — Wegen se eigenthümlichen Doppelcharakters wird das Aluminiumhydroxyd einerseits den stärkeren Säuren, andrerseits aber auch durch Kali- und Natronl leicht aufgelöst. Nicht so von Ammoniak; durch Ammoniaksalze vieln kann es aus seiner alkalischen Lösung vollständig wieder abgeschi werden (§ 721).

Eine bemerkenswerthe Flammenfärbung kommt den Aluminiumver dungen nicht zu; dagegen ist folgende Reaction sehr charakteristisch: We Aluminiumverbindungen mit *Kobaltnitrat* befeuchtet und dann vor dem L rohr geglüht, so nehmen sie eine schön blaue Farbe an. (Gelingt nur, w die zu prüfende Substanz beim Glühen nicht schmilzt.)

Physiologische und agronomische Bedeutung des Aluminiums.

723. Da, wie schon früher erwähnt, Verbindungen dieses Metalls Thier- und Pflanzenreich zu den Seltenheiten gehören, so kann von d physiologischen Bedeutung des Aluminiums im weitern Sinne nicht die R sein. Nur wenige Pflanzen — vornehmlich gewisse Flechten und besond die Lycopodium-Arten — weisen Aluminiumverbindungen so regelmä und reichlich auf, dass wir daraus auf ein Erforderniss für irgend wel Lebensfunctionen schliessen müssen, wenn schon wir zur Zeit nicht im Sta sind, uns dasselbe näher zu erklären.

Ebensowenig wissen wir mit Bestimmtheit, wie jene vereinzelten Gewä es ermöglichen, aus den so schwierig zersetzbaren Verbindungen des Bodens Aluminium sich anzueignen; sehr wahrscheinlich erfolgt die Aufnahme durch V mittlung energisch wirkender Pflanzensäfte (stark saurer Wurzelausscheidungen st wie sie in gleich starker Eigenschaft anderen Gewächsen nicht zu Gebote ste

...ernfalls wäre es kaum erklärlich, warum nicht auch die übrigen Gewächse ...n allgemein verbreiteten Bodenbestandtheil wenigstens gelegentlich mit auf...nen sollten*). Die Pflanze nimmt nämlich keineswegs nur solche Stoffe auf, ...he für ihr Gedeihen erforderlich sind, sondern auch vollkommen gleichgültige ...selbst schädliche, wofern sie dieselben in auflösbarer Form vorfindet.

724. Demnach erscheint für die unmittelbare Ernährung mindestens der ...urpflanzen der Aluminiumgehalt des Bodens als gleichgültig, oder hat ... nur in sofern Bedeutung, als Aluminiumverbindungen oftmals von wirk...n Pflanzennährstoffen begleitet sind (Kaligehalt des Feldspaths, Glimmers ... w.). — In einer ganz anderen Hinsicht dagegen gehören gewisse Alu...umverbindungen zu den agronomisch wichtigsten Bodenbestandtheilen. ... meinen insbesondere den Thon, dessen Gegenwart bekanntlich den Werth ... Bodens in hohem Grade beeinflusst; hauptsächlich vermöge seiner physi...chen Eigenschaften.

Reiner, plastischer Thon ist zur Pflanzencultur aus verschiedenen Gründen ... ungeeignet. Seine zähe Beschaffenheit erschwert das Eindringen der Pflanzen...zeln ausnehmend und verhindert das Durchsickern des Wassers fast gänzlich. ...lager sind undurchlässig für Wasser, dasselbe sammelt sich oberhalb an ... verbietet durch sein Uebermass jede gedeihliche Vegetation. Mehr oder ...er erheblich zeigen sich diese Uebelstände, zumal in nassen Jahren, bei allen ... thonreichen Bodenarten („schweren Thonböden"), die man daher auch als ...se" oder „kalte" Bodenarten zu bezeichnen gewohnt ist. — Eben diese Eigen...ften des Thons, welche bei einem Uebermasse desselben zum Nachtheil führen, ...ichen zum grössten Vortheil, wenn er mit anderen Bodenbestandtheilen in ...gneter Weise gemischt ist. Reine Sand- oder Kalkböden z. B. sind aus ent...ngesetzten Gründen ungünstig, da sie das Wasser allzu leicht wieder abgeben ...zu entweder zusammenhangslosen oder stark erhärteten Massen austrocknen. ... richtige Vermischung mit Thon, wie wir sie in den meisten Lehm- und ...elböden und in vielen anderen Bodenarten besitzen, gleicht diese Gegensätze ... so dass der Boden nunmehr die gehörige Bündigkeit und wasseranhaltende ...t mit Lockerheit und Durchlässigkeit vereinigt.

Nächstdem verdient noch Erwähnung, dass Aluminiumverbindungen das Ab...tionsvermögen der Ackererde (s. § 46, Anmerk. 3) wesentlich mit bedingen. ...für scheinen hauptsächlich wasserhaltige Doppelsilicate des Aluminiums von ...Natur der Zeolithe (§ 714b) in Betracht zu kommen, welche in thonhaltigen ...n sehr allgemein auftreten, gewisse Bestandtheile leicht gegen andere aus...hen und dies zumal durch Absorption des Kalis bethätigen.

---

725. Zu der Gruppe der Erdmetalle rechnet man noch eine Reihe von ...enten, welche dem Aluminium mehr oder minder ähnlich sich verhalten und ... spärlichen Verbreitung und mangelnden praktischen Wichtigkeit halber nur ...hier aufgeführt werden sollen:

27. Beryllium

Be = 9,3

...t sich in den ziemlich seltenen Mineralen Beryll und Chrysoberyll, deren ...ere Varietäten als Schmucksteine dienen. Ersteres ist *kieselsaures Beryllium...inium*, letzteres *Berylliumaluminat*. — Das Metall, welches dem Aluminium ...ch, aber 2werthig ist, wird in ganz ähnlicher Weise wie jenes aus *Chlor...lium* $BeCl_2$ dargestellt. Sonst bemerkenswerthere Verbindungen sind das *...lliumoxyd* BeO, das *Hydroxyd* BeO_2H_2, das *Sulfat* $SO_4Be + 4H_2O$. — Oxyd

*) Derartiges konnte bis jetzt nur für Weinstock und Birke nachgewiesen ...en, in deren Säften man zuweilen kleine Mengen von Aluminiumverbindungen ...fft.

und Hydroxyd sind (wie bei allen Erdmetallen) in Wasser unlöslich; von Int ist die Löslichkeit des Hydroxydes in kohlensaurem Ammonium, weil s Trennung unseres Metalls von dem stets begleitenden Aluminium ermöglich

---

28. Zirkonium

Zr = 90.

In einigen seltnen Silicaten, von denen der Zirkon oder Hyacinth (Si am bekanntesten ist. Das Metall selbst ist nur pulverförmig bekannt. M trachtet es als 4werthig und gibt seinen Verbindungen die Formeln $ZrCl_4$ (Z *chlorid*), ZrO_2 (*Zirkonoxyd*), ZrO_4H_4 (*Zirkonhydroxyd*) etc.

---

29. Thorium

Th = 234.

Sehr selten, fast nur in dem Silicate Thorit. Vierwerthiges Metall ähnlich dem vorigen und meist ganz entsprechende Verbindungen bildend.

---

30. Cerium — 31. Lanthan — 32. Didym

Ce = 140. La = 139. Di = 147.

33. Erbium — 34. Yttrium

Er = 170. Y = 90.

Die 3 ersten finden sich gemeinsam in dem Minerale Cerit, alle 5 i Gadolinit. Beide Minerale sind Silicate und kommen hauptsächlich in S navien vor. Wegen der Seltenheit des Materials und der Schwierigkeit Trennung sind diese einander sehr ähnlichen Metalle bis jetzt nur unvollk bekannt. Ihre Verbindungen sind — was bei Leichtmetallen die Regel — m theils ungefärbt; die Didym- und Erbiumsalze zeichnen sich jedoch z. Th. schön rosenrothe Färbung aus. — Nach erst letzthin bekannt gewordenen achtungen scheinen Cerium und Didym in der Natur verbreiteter zu sein, a bisher annahm: man hat nämlich Spuren davon neuerdings in Phosphorite Koprolithen, in den Knochen, sowie auch in gewöhnlichen Kalksteinen entd

---

[redacted]

Uebrigens fallen unter diese reichhaltige Klasse Metalle von sehr verschiedenen genschaften, die doch andrerseits wieder so zahlreiche Uebergänge bieten, dass e engere Gruppentheilung, wie sie die leichten Metalle ermöglichten, nur schwierig h durchführen lässt. Wir verzichten daher auf eine strengere Classification und chränken uns darauf, die bei der Betrachtung sich ergebenden Aehnlichkeiten d Unterschiede an passender Stelle hervorzuheben.

---

35. Eisen

(Ferrum)

Fe = 56.

728. Vorkommen: Dieses am allgemeinsten bekannte und weitaus am isten gebrauchte Metall ist in der Natur ebenso reichlich vertreten als it verbreitet. Im freien Zustand (als „gediegenes Eisen") trifft man freilich nur selten und zwar fast ausschliesslich in sogen. Meteoriten, lche nicht der Erdoberfläche selbst, sondern ausserirdischen Regionen des ltraums entstammen. Dass auf anderen Weltkörpern metallisches Eisen rtreten ist, lehrt u. a. das Spectrum der Sonne (§ 497). — Auf der Erde den wir das Eisen zumeist in Form von *Oxyden* und *Sulfiden*, sowie auch s *Hydroxyd* und *Carbonat*, welche Verbindungen eine ganze Reihe (w. u. nhaft zu machender) Mineralien ausmachen und häufig sehr mächtige ger bilden. Uebrigens ist das Eisen in solcher Allgemeinheit verbreitet, s sich kaum eine mineralische Substanz auffinden lässt, welche nicht nigstens Spuren davon enthielte. Die gelbliche, röthliche, bräunliche oder wärzliche Färbung, welche den meisten Mineralkörpern eigen ist, lässt h fast immer auf einen Gehalt an Eisen zurückführen. — In Thieren und anzen fehlt niemals das Eisen, wiewohl es sich daselbst nur in kleiner nge vorfindet.

729. Darstellung und Eigenschaften. Man gewinnt das Eisen aus nen *Oxyden* durch Reduction mittelst *Wasserstoff* oder *Kohle*. — Für die rstellung von absolut reinem Eisen ist nur der Wasserstoff geeignet, lcher, über erhitzte Eisenoxyde geleitet, dieselben sehr leicht zu Metall ucirt; z. B.:

$$\underset{\text{Eisenoxyd}}{Fe_2O_3} + \underset{\text{Wasserstoff}}{6H} = \underset{\text{Wasser}}{3H_2O} + \underset{\text{Eisen}}{2Fe}$$

$$\underset{\text{Eisenoxyduloxyd}}{Fe_3O_4} + \underset{\text{Wasserstoff}}{8H} = \underset{\text{Wasser}}{4H_2O} + \underset{\text{Eisen.}}{3Fe}$$

ird dabei nicht stärker erhitzt als unbedingt nöthig, so hinterbleibt das sen als schwarzes Pulver, welches, an die Luft gebracht, sich sogleich tzündet.*) Diese Eigenschaften sind bedingt durch die ausserordentlich ine Zertheilung des so erhaltenen Metalles, dem zufolge es das Licht cht mehr in der gewohnten Weise zurückstrahlt, während die Verwandtschaft zum Sauerstoff im hohen Grade begünstigt wird. In stärkerer Hitze

---

*) Mit Hülfe des S. 77 abgebildeten Apparates ist der Versuch leicht anstellen.

reducirt, nimmt das Eisenpulver eine mehr graue Farbe und etwas d
Beschaffenheit an und verliert alsdann seine pyrophorischen*) Eigensc
— Das ganz reine Eisen schmilzt ausserordentlich schwer (kaum leicl
Platin), ist viel weisser und weicher als gewöhnliches Eisen und s
dehnbar.

Wird die Reduction des Eisens durch Zusammenschmelzen seinei
mit *Kohle* bewerkstelligt, so erhält man niemals ganz reines Metall, :
das Eisen nimmt dabei Kohlenstoff auf, wodurch seine Eigenschaft
merklich verändert werden.

730. Die im täglichen Leben gebräuchlichen Sorten: Gus
Schmiedeisen, Stahl, welche (nach später zu erörternden Me
sämmtlich in dieser Weise gewonnen werden, sind mithin durchweg
stoffhaltig, enthalten aber dies Element in sehr verschiedener Men
erlangen dadurch ihre Besonderheiten.

Gusseisen, Roheisen ist Eisen mit 3 bis 6 pCt. Kohlenst
bildet sich stets, wenn das Metall bei Gegenwart von überschüssige
geschmolzen wird, wobei es Kohlenstoff auflöst. Bei raschem Erkalte
sämmtlicher Kohlenstoff mit dem Eisen verbunden und man erhält
silberweisses Produkt: weisses Roheisen, welches so hart, spröde u
flüssig ist, dass es unmittelbar nicht benutzt werden kann. Lässt n
gegen langsam erkalten, so gewinnt man das graue Roheisen (g
liche Gusseisen), welches nur noch einen Theil des Kohlenstoffs in wi
Verbindung enthält, während der Rest, in Form sehr feiner Graphitbl
(§ 437^{b}) durch die Masse vertheilt, einen lediglich mechanischen G
theil ausmacht. — Das graue Gusseisen schmilzt verhältnissmässig
(bei etwa 1500° C), wird sehr dünnflüssig und ist desshalb für Gus
vorzüglich geeignet. Es ist minder hart als das weisse, jedoch noch
und kann daher nicht geschmiedet werden. — Indem man dem Gu

[redacted]

Schmiedeisen, ebenso zähe und dehnbar und lässt sich in gleicher Weise durch Schmieden, Walzen u. s. w. verarbeiten. Kühlt man aber glühenden Stahl rasch ab, so wird er härter als Glas und ausnehmend spröde (Härten des Stahls durch Ablöschen in Wasser oder Oel). Durch langsam gesteigertes Erhitzen („Anlassen") verliert der gehärtete Stahl seine Härte und Sprödigkeit in ganz allmähliger Folge, so dass man ihm dadurch die verschiedensten und für die jeweiligen Zwecke geeignetsten Härtegrade ertheilen kann. Stahl von mittlerer Härte ist ausnehmend elastich (Uhrfedern!) und zeigt sich nur in sofern noch spröde, als er, über ein gewisses Maas hinaus gebogen, kurz abbricht.

Das specif. Gewicht der verschiedenen Eisensorten schwankt zwischen 7,6 und 7,8. Das Eisen ist das bekannteste der magnetischen Metalle. Das weiche Eisen (Schmiedeisen) wird nur vorübergehend magnetisch, wogegen der Stahl die ihm einmal ertheilte Eigenschaft dauernd behält.

731. Chemisches Verhalten: Durch Erhitzen in Sauerstoffgas lässt sich das Eisen vollständig verbrennen (§ 88). Es entsteht dabei ein grauschwarzes Oxyd (*Eisenoxyduloxyd* Fe_3O_4). Eben diese Verbindung bildet sich als leicht abspringender Ueberzug („Hammerschlag"), wenn man Eisenstücke bei Luftzutritt glüht. Wird blankes Eisen an der Luft allmählig erwärmt, so nimmt die Oberfläche eigenthümlich lebhafte Färbungen an: sie wird mit fortschreitender Hitze erst gelb, orange, dann roth, violett, blau und endlich blauschwarz. Diese sogen. Anlauffarben, welche sehr dünnen und allmählig sich verstärkenden Oxydschichten angehören*), zeigt in besonderer Schönheit der Stahl, und man benutzt dies Verhalten beim Anlassen des Stahls (s. o.), um nach der Art der Färbung den gewünschten Härtegrad zu beurtheilen.

Stahlgeräthe werden in der Regel aus weichem Stahl geschmiedet oder gegossen, sodann durch rasches Abkühlen gehärtet und schliesslich, um Härte und Sprödigkeit auf das jeweilig nothwendige Mass zu verringern, angelassen. Rasirmesser z. B. erhitzt man nur soweit, dass sie gelb anlaufen, wobei der Stahl noch sehr hart, aber zugleich auch sehr spröde bleibt. Gewöhnliche Messer, Scheeren, Äxte u. s. w. erhitzt man gewöhnlich bis zum Eintritt des Purpurroth, weil sie nicht allzu zerbrechlich sein dürfen; Degenklingen, Uhrfedern, Sägeblätter lässt man hellblau bis dunkelblau anlaufen, da erst bei dem dieser Farbe entsprechenden Hitzegrad der Stahl die erforderliche Elasticität annimmt. Feilen, welche die höchstmögliche Härte erfordern, werden überhaupt nicht angelassen und sind daher ziemlich zerbrechlich.

Versuch: Wird eine blanke Stricknadel, ein Messer oder dergl. in der Flamme erhitzt, so beobachtet man die verschiedenen Anlauffarben neben einander, in der Reihenfolge wie das betreffende Stück mehr oder weniger Hitze empfing.

732. An trockner Luft ändert sich das Eisen nicht, an feuchter Luft und in lufthaltigem Wasser nimmt es zugleich Wasser und Sauerstoff auf und überzieht sich mit Rost (*Eisenhydroxyd*). Bei Rothglühhitze wird das Wasser durch Eisen zerlegt nach der Gleichung

$$3Fe + 4H_2O = Fe_3O_4 + 8H;$$

*) Das Auftreten derartiger Farben ist eine allgemeine Erscheinung bei sehr dünnen Substanzschichten. Sie zeigt sich auch bei andern Metallen, ist aber am bekanntesten durch das Beispiel der Seifenblasen.

ein Vorgang, dessen schon bei der Darstellung des Wasserstoffs (§ 129[d]) Erwähnung geschah. — Durch alkalische Substanzen wird Eisen nicht verändert, durch die meisten Säuren dagegen leicht angegriffen. Salzsäure und verdünnte Schwefelsäure lösen es schon in der Kälte unter Entwicklung von Wasserstoffgas*); concentrirte nur beim Erwärmen (unter Bildung von Schwefeldioxyd, § 327). Gewöhnliche, und selbst stark verdünnte Salpetersäure löst das Metall mit Leichtigkeit, nicht so aber die ganz concentrirte (§ 169).

Taucht man Eisen in höchst concentrirte Salpetersäure kurze Zeit ein, so wird es nachher auch von der verdünnten nicht mehr angegriffen. Man sagt das Eisen ist „passiv" geworden, und es scheint diese auffällige Veränderung (welche sich übrigens nur auf die Oberfläche erstreckt) auf der Bildung einer sehr dünnen Schicht eines in Säuren unlöslichen Oxydes zu beruhen.

733. Reciproke Verwandtschaft; Massenwirkung. Wir haben hier einige Erörterungen einzuschalten in Betreff eines Widerspruchs, der in den beiden Thatsachen zu liegen scheint, dass

a) Eisenoxyde durch Wasserstoff, unter Erzeugung von Wasser, zu Metall reducirt werden (§ 729);

b) Wasser durch Eisen zersetzt wird, unter Bildung von Eisenoxyden und Freiwerden des Wasserstoffs (§ 732).

Da diese einander entgegengesetzten Vorgänge unter anscheinend ganz gleichen Bedingungen (bei der nämlichen Temperatur) eintreten, so scheint der Widerspruch schwer zu erklären. — Die Sache hat folgende Bewandtniss. Bei annähernd gleichen**) Affinitäten wird der Verlauf eines chemischen Vorgangs beherrscht durch diejenige Substanz, welche ihrer Menge nach vorwiegt. — Leitet man einen Strom *Wasserstoffgas* über glühendes Eisenoxyd, so kommt letzteres mit einer gewissen Menge von Wasserstofftheilchen in innigste Berührung; diese nehmen, da bei der angegebenen Temperatur die Verwandtschaften nahezu gleich sind, etwas Sauerstoff für sich in Anspruch; es wird etwas Eisenoxyd reducirt, etwas Wasser gebildet. Eisen und Wasserstoff theilen sich also gewissermassen in den vorhandenen Sauerstoff bis ein Gleichgewichtszustand erzielt ist. Dabei müsste es nun sein Bewenden haben, wenn nicht der fortwährend nachströmende Wasserstoff das entstehende Wasser alsbald verjagte, wodurch dasselbe jeder weiteren chemischen Betheiligung entrückt wird. Die Bedingungen liegen dann wieder ganz wie zu Anfang: es kann eine neue Menge Eisenoxyd zersetzt und wiederum Wasser gebildet werden, und offenbar muss das Spiel bis zur vollständigen Reduction des Eisenoxyds sich fortsetzen. (Man darf sich nicht vorstellen, dass diese Vorgänge sprungweise eintreten; in Wirklichkeit ist die Zersetzung, da das gebildete Wasser schon im Moment seiner Entstehung beseitigt wird, eine continuirlich fortschreitende.)

Ganz ebenso erklärt sich die umgekehrte Zersetzung als Folge des überwiegenden *Wasserdampfes*. Wird zum Glühen erhitztes Eisen einem stets sich

---

*) Nur das absolut reine (s. § 729) Eisen liefert reinen, geruchlosen Wasserstoff. Selbst das reinste käufliche Eisen (feiner Klavierdraht) entwickelt ein unangenehm riechendes Gas, in Folge der Bildung von flüchtigen *Kohlenwasserstoffen*. Noch mehr ist dieses bei Stahl und Gusseisen der Fall, bei deren Auflösung übrigens ein Theil des Kohlenstoffs zurückbleibt — bei grauem Gusseisen in Form von Graphitblättchen (§ 437[b]).

**) Solche müssen wir für Wasserstoff und Eisen, gegenüber dem Sauerstoff offenbar annehmen.

erneuenden Wasserdampfstrom ausgesetzt, so vertreibt dieser seinerseits das (durch zunächst nur partielle Zersetzung) gebildete Wasserstoffgas, und das Eisen, dem der Besitz des Sauerstoffs jetzt nicht mehr streitig gemacht wird, vermag sich schliesslich vollständig zu oxydiren.

In Fällen, wo bestimmte Verwandtschaftsäusserungen durch Wechsel der äusseren Umstände sich geradezu umkehren, spricht man von „reciproker Verwandtschaft".

734. Die reciproke Verwandtschaft kann vorzüglich bedingt sein:

1) durch Verschiedenheiten der Mengenverhältnisse, oder wie man kurz sagt, durch Massenwirkung (so in dem obigen Beispiel); oder noch allgemeiner

2) durch Wechsel der Temperatur. — Weitere Beispiele:

Zu 1). Wird Chlorkalium mit hinlänglich viel Flusssäure erwärmt, so erhält man Fluorkalium und Chlorwasserstoff; behandelt man dagegen Fluorkalium in gleicher Weise mit Salzsäure, so bildet sich Chlorkalium und Fluorwasserstoff. — Zu den Erscheinungen der Massenwirkung sind häufig auch Fälle zu rechnen, wo Verschiedenheiten des Concentrationsgrads die Art der Zersetzung bestimmen. Schwefeldioxyd und Brom, in wässriger Lösung zusammengebracht, geben (verdünnte) Schwefelsäure und Bromwasserstoff; wohingegen concentrirte Schwefelsäure die sofortige Zersetzung des Bromwasserstoffs unter Auftreten von Schwefeldioxyd und Brom veranlasst (§ 273).

Zu 2). Dieser Fall ist desshalb der häufigere, weil mit Wechsel der Temperatur meist schon der Verwandtschaftsgrad Abänderungen erfährt, derart dass bestimmte Verbindungen nur innerhalb bestimmter Temperaturgrenzen bestehen können. (Calciumoxyd und Kohlendioxyd vereinigen sich bei gewöhnlichen Temperaturen zu kohlensaurem Calcium und trennen sich wieder in Glühhitze. Quecksilber und Sauerstoff verbinden sich weder in der Kälte noch in starker Hitze, wohl aber bei etwa 200—300°). — Beispiele reciproker Verwandtschaftsäusserungen bei Wechsel der Temperatur bieten u. a. die folgenden uns bereits bekannten Erfahrungen: Magnesiumoxyd und Chlorwasserstoffsäure geben Chlormagnesium und Wasser; dampft man die Lösung ein, so erfolgt Rückbildung von Magnesiumoxyd und Chlorwasserstoff (§ 687). — Kohlendioxyd und Kalium geben in mässiger Hitze kohlensaures Kalium und freien Kohlenstoff; letztere, bei Weissgluth zusammengebracht, liefern freies Kalium und Kohlenoxyd (§§ 450, 555°). — Chlorcalcium und kohlensaures Ammonium geben in kalter Lösung Chlorammonium und kohlensaures Calcium (§ 653); in der Hitze findet (nach § 637) die umgekehrte Zersetzung statt.

Verbindungen des Eisens.

735. Eisen und Sauerstoff. Es existiren 4 Oxyde des Eisens:

FeO = *Eisenoxydul*;
Fe_2O_3 = *Eisenoxyd* (*Eisensesquioxyd*);
Fe_3O_4 = *Eisenoxyduloxyd*;
FeO_3 = *Eisentrioxyd* (*Eisensäureanhydrid*).

1) *Eisenoxydul* FeO ist schwierig ganz rein zu erhalten und entsteht durch unvollkommene Reduction des Eisenoxyds Fe_2O_3, wenn man solches in einem Strome von Kohlenoxydgas gelinde erhitzt: $Fe_2O_3 + CO = CO_2 + 2FeO$. (Bei zu hoher Temperatur bildet sich, durch vollständige Sauerstoffentziehung, metallisches Eisen.) — Schwarzes, unmagnetisches Pulver, ver-

brennt beim Erhitzen an der Luft zu Fe_3O_4. — Die dem Eisenoxydul en sprechende Basis:

Eisenhydroxydul FeO_2H_2 kann nur auf Umwegen erhalten werden. Ve setzt man eine Lösung von Eisenchlorür (oder auch Eisenvitriol) mit Kal oder Natronlauge, so entsteht es nach der Gleichung:

$$\underset{\text{Eisenchlorür}}{FeCl_2} + \underset{\text{Kaliumhydroxyd}}{2KOH} = \underset{\text{Chlorkalium}}{2KCl} + \underset{\text{Eisenhydroxydul}}{FeO_2H_2}$$

als weisser unlöslicher Niederschlag. Derselbe färbt sich jedoch schon i wenig Augenblicken grünlich, später dunkelgrün und endlich braun, inde die zu höherer Oxydation sehr geneigte Verbindung begierig Sauerstoff a der Luft anzieht und zuletzt vollständig in braunes *Eisenhydroxyd* übergeh — Das Eisenhydroxydul ist eine ziemlich kräftige Basis, welche mit fast alle Säuren in Wirkung tritt; die daraus hervorgehenden Salze werden Eisen oxydulsalze genannt.

2) *Eisenoxyd* Fe_2O_3 bildet sich als rothbrauner Anflug, wenn Eisen a der Luft anhaltend geglüht wird, wobei das anfangs entstandene Oxyduloxy sich höher oxydirt. Bequemer erhält man es durch Glühen des Hydroxyd (z. B. von Eisenrost), oder auch beliebiger Eisensalze von in der Hitze flüch tigen Sauerstoffsäuren. Der gewöhnlich hierzu benutzte *Eisenvitriol* (s. u. hinterlässt ein schön braunroth gefärbtes Eisenoxyd, das unter dem Nam Englischroth (auch „Colcothar" oder „Caput mortuum") als wohlfeile An strichfarbe, als Polirmittel u. s. w. benutzt wird. — Eisenoxyd findet sic sehr reichlich in der Natur in Form verschiedner Mineralien: krystallisir und fast schwarz als Eisenglanz; in derben rothbraunen Massen als Roth eisenstein (wozu als besondere Form der „Glaskopf" gehört). Es ist ein der geschätztesten Eisenerze. — Eisenoxyd ist nicht magnetisch, in Wasse ganz unlöslich und löst sich (namentlich nach dem Glühen) auch in Säure nur schwierig.

Eisenhydroxyd $Fe_2O_6H_6$ (*Eisenoxydhydrat*) ist die dem Eisenoxyd ent sprechende Basis ($Fe_2O_3 + 3H_2O = Fe_2O_6H_6$), kann jedoch aus Eisenoxyd und Wasser nicht direct erzeugt werden. Die Verbindung bildet sich beim „Rosten" des Eisens, wird aber meist dargestellt, indem man eine Lösung von Eisenchlorid mit Kalilauge (oder Ammoniak) versetzt:

$$\underset{\text{Eisenchlorid}}{Fe_2Cl_6} + \underset{\text{Kaliumhydroxyd}}{6KHO} = \underset{\text{Chlorkalium}}{6KCl} + \underset{\text{Eisenhydroxyd.}}{Fe_2O_6H_6}$$

Sie scheidet sich dabei als ein voluminöser, rothbrauner Niederschlag ab, de beim Trocknen stark schwindet und harte, amorphe Stücke zurücklässt. Nicht löslich in Wasser, leicht aber in Säuren. — Das Eisenhydroxyd ist ein schwächere Basis, als das Hydroxydul und vermag nur mit den stärkeren Säuren Salze zu bilden; man nennt sie Eisenoxydsalze.

Die in der Natur verbreiteten Hydroxyde des Eisens, wozu mehrere wichtige Erze gehören, besitzen eine etwas abweichende Zusammensetzung Am häufigsten sind der Brauneisenstein $Fe_4O_9H_6$ (= $Fe_2O_6H_6 + Fe_2O_3$) und der (meist reichlich mit phosphorsauren und kieselsauren Salzen ver mengte) Raseneisenstein, auch Sumpferz genannt. Der Gelbeisen-

stein ist ein Hydroxyd der Zusammensetzung $Fe_2O_5H_4$ (= $Fe_2O_6H_6$ minus H_2O).

Eine Verbindung der letzteren Art kann auch künstlich erhalten werden, wenn man den Eisenhydroxyd-Niederschlag mit der Flüssigkeit, worin er sich bildete, einige Zeit kocht, wobei er unter Verlust von Wasser viel dichter wird.

Das auf nassem Wege bereitete Eisenhydroxyd ist das sicherste Gegenmittel bei Arsenvergiftungen, was auf der Bildung unlöslicher und daher unschädlicher Arsenverbindungen beruht (§ 405).

3) *Eisenoxyduloxyd* Fe_3O_4. Diese Oxydationsstufe, welche als eine Verbindung von Oxyd und Oxydul ($Fe_2O_3 + FeO$) anzusehen ist, entsteht beim Glühen des Eisens an der Luft (Hammerschlag) sowie bei der Zersetzung des Wassers durch Eisen in Glühhitze. (Im letzteren Fall überzieht sich das Eisen mit kleinen, glänzenden Octaëdern.) Es ist stark magnetisch und liefert als natürlicher Magneteisenstein eins der vorzüglichsten Eisenerze. — Als indifferentes Oxyd bildet es weder eine Basis noch eigne Salze; es löst sich in Säuren zu einem Gemenge von Oxydul- und Oxydsalz.

4) *Eisentrioxyd* FeO_3. Dies säurebildende Oxyd ist für sich ebensowenig bekannt wie die zugehörige *Eisensäure* FeO_4H_2. Dagegen kennt man Salze der letztern, z. B.

Eisensaures Kalium FeO_4K_2. Dasselbe entsteht, wenn man Eisenfeile mit Salpeter glüht, oder wenn man Chlor auf in Kalilauge vertheiltes Eisenhydroxyd einwirken lässt. Es ist im festen Zustande schwarz, gibt aber eine tief kirschrothe Lösung und zersetzt sich sehr leicht in Eisenhydroxyd, Kaliumhydroxyd und freien Sauerstoff. Es wirkt daher stark oxydirend.

736. Eisen und Schwefel. Die genauer bekannten Verbindungen sind

Einfach-Schwefeleisen	FeS,
Anderthalb-Schwefeleisen	Fe_2S_3,
Zweifach-Schwefeleisen	FeS_2.

Keine derselben besitzt einen ausgeprägt basischen oder säurebildenden Charakter.

1) *Einfach-Schwefeleisen* FeS (*Eisensulfür*) kann erhalten werden: a) Durch directe Vereinigung der Elemente. Dieselbe geht unter lebhafter Feuererscheinung vor sich, wenn man Eisenfeile, eiserne Nägel oder dergl. mit Schwefel erhitzt (§ 300). Ein mit Wasser befeuchtetes Gemenge von Schwefel- und Eisenpulver erhitzt sich nach einiger Zeit von selbst und verwandelt sich gleichfalls in schwarzes Schwefeleisen.

b) Alle höheren Schweflungsstufen des Eisens hinterlassen, im Wasserstoffstrom geglüht, Einfach-Schwefeleisen.

c) Aus der Lösung des Eisenchlorürs $FeCl_2$ (auch anderer löslicher Eisensalze) fällt auf Zusatz von löslichen Schwefelmetallen (Schwefelkalium, Schwefelammonium, § 632) Eisensulfür als schwarzer Niederschlag:

$$\underset{\text{Eisenchlorür}}{FeCl_2} + \underset{\text{Schwefelkalium}}{K_2S} = \underset{\text{Chlorkalium}}{2KCl} + \underset{\text{Eisensulfür.}}{FeS}$$

Das Einfach-Schwefeleisen ist eine dunkelgraue bis schwarze, in Glühhitze schmelzbare und dann fast metallartig glänzende Substanz. Es ist in Wasser und Basen unlöslich, wird von verdünnten Säuren unter Schwefelwasserstoff-Entwickelung zersetzt und dient daher zur Darstellung dieses

Gases (§ 339°). Im feuchten Zustand der Luft ausgesetzt, oxydirt : Eisensulfür allmählig zu *schwefelsaurem Eisen* (Eisenvitriol).

2) *Anderthalbfach-Schwefeleisen* Fe_2S_3 (*Eisensesquisulfid*) bil(Schwefelkupfer verbunden, die Minerale Kupferkies und Buntkuŗ Künstlich lässt es sich gewinnen, indem man Eisensulfür und Sch' geeigneten Verhältniss bei gelinder Hitze zusammenschmelzt. — *Eis* (Fe_2Cl_6) und Schwefelkalium zersetzen sich nicht, wie man erwarte nach der Gleichung

$$Fe_2Cl_6 + 3K_2S = 6KCl + Fe_2S_3,$$

sondern man erhält einen Niederschlag von *Einfach-Schwefeleisen*, mit *Schwefel* vermischt.

3) *Zweifach-Schwefeleisen* FeS_2 findet sich in grosser Verbrei Schwefelkies und Wasserkies (Speer- oder Strahlkies). Ersteres krystallisirt in Würfeln (oder sonstigen Formen des regulären Syste besitzt eine schön messinggelbe Farbe mit vollkommenem Metallgla Wasserkies, von weniger glänzender, grüngrauer Färbung, krystal rhombischen Säulen. Künstlich kann die Verbindung ähnlich wie di erhalten werden.

Zweifach-Schwefeleisen gibt bei genügendem Erhitzen einen Thei Schwefels leicht ab, welcher bei Zutritt der Luft verbrennt. Durch von Schwefelkies lässt sich daher das zur Darstellung der Schwe erforderliche Schwefeldioxydgas gewinnen (§ 320). — An feuchter L wittert und oxydirt sich auch diese Verbindung (zumal der Strahlki bald, wesshalb sie zur Gewinnung von [illegible]envitriol benutzt wird.

Magnetkies nennt man ein natürlich vorkommendes Schwefeleisen, vor den übrigen durch seine magnetischen Eigenschaften sich auszeich besitzt indess nicht eine dem Magneteisenstein (Fe_3O_4) correspondirende, die complicirtere Zusammensetzung Fe_7S_8. Eine Verbindung der nämli hinterbleibt allemal, wenn die höheren Sulfide des Eisens bei Luftabschl [redacted]

asserstoff zu vertreten vermag. Das Eisen verhält sich daher 2werthig im *enchlorür* (allen übrigen Eisenoxydulsalzen und dem Eisenoxydul selbst); erthig ist es im *Eisenchlorid* (wie in seinen Oxydsalzen überhaupt und nfalls in dem Eisenoxyd). — Freies Eisen verhält sich Säuren gegener vorwiegend 2werthig, d. h. es entstehen dabei in fast allen Fällen nur ydulsalze.

Diejenigen Chemiker, welche jedem Element eine constante Werthigkeit messen, erklären sich diese Unterschiede auf folgende Weise. Ihrer Ansicht ch ist das Eisenatom unter allen Umständen 4werthig. Eisenchlorür $\overset{IV}{Fe}Cl_2$, enoxydul $\overset{IV}{Fe}\overset{II}{O}$ wären danach als ungesättigte Verbindungen zu betrachten 42). Sie verhalten sich auch in der That als solche, insofern sie meist grosse igung besitzen, in höhere Verbindungsstufen überzugehen. — Vom Eisenoxyd, enchlorid etc. wird dagegen angenommen:

a) dass diese Verbindungen nie weniger als 2 Atome Eisen enthalten; bei Eisenoxyd Fe_2O_3 ohne weiteres ersichtlich, bei Eisenchlorid und analogen stanzen aber durch Verdoppelung der einfachsten Formel auszudrücken ist: n schreibt Fe_2Cl_6 statt $FeCl_3$);

b) dass diese zwei unzertrennlichen Eisenatome unter gegenseitiger ndung von einer ihrer 4 Affinitätseinheiten ein 6werthiges „Doppelatom" stellen.

Auf Grund dieser Anschauung hat man das Eisenoxydul und die davon sich leitenden Verbindungen als „monatome", das Eisenoxyd, die Eisenoxydsalze s. w. dagegen als „diatome" Eisenverbindungen bezeichnet. Erstere werden ufig auch *Ferro*-Verbindungen, letztere *Ferri*-Verbindungen genannt*). — Wir llen, von dem Begriffe des „Doppelatoms" vorläufig absehend, die Thatsache thalten, dass ein (gewöhnliches) Eisenatom unter Umständen 2, unter Umständen er auch 3 Atome einwerthiger Elemente zu vertreten, resp. zu binden vermag.

Haloïdsalze des Eisens:

738. *Eisenchlorür* $FeCl_2$ (*Ferrochlorid*) bildet sich, wie erwähnt, bei der nwirkung von Salzsäure auf Eisenoxydul (oder -hydroxydul), wird aber eincher dargestellt durch Auflösen des Metalles in Salzsäure (§ 129[a]). Auch nn man sich des Schwefeleisens bedienen, wobei man zugleich Schwefelasserstoff gewinnt (§ 339[c]). — Die erhaltene hellgrüne Lösung gibt, eindampft und erkaltet, blassgrüne Krystalle von $FeCl_2 + 4H_2O$. Die Verndung kann nicht ohne theilweise Zersetzung von Wasser befreit werden. asserfreies Eisenchlorür, eine weisse, sublimirbare Masse, erhält man beim eberleiten von trocknem Chlorwasserstoffgas über erwärmtes Eisen. — Bei egenwart von Wasser nimmt das Eisenchlorür (wie alle Eisenoxydulsalze) s der Luft rasch *Sauerstoff* auf.

Es verwandelt sich dabei in ein Gemenge von Eisenchlorid und einem unlöshen, sogen. „basischen" Chlorür (Eisenoxychlorür):

$$\underset{\text{Eisenchlorür}}{4FeCl_2} + \underset{\text{Sauerstoff}}{O} = \underset{\text{Eisenchlorid}}{Fe_2Cl_6} + \underset{\text{Eisenoxychlorür.}}{FeO,FeCl_2}$$

Kalium-Eisenchlorür $FeCl_2,2KCl$ und *Ammonium-Eisenchlorür* $FeCl_2,2NH_4Cl$ nd gut krystallisirende Doppelsalze, welche sich aus den gemischten Lösungen r einfachen krystallwasserhaltig (mit $2H_2O$) abscheiden.

Eisenchlorid $FeCl_3$ oder besser Fe_2Cl_6 (*Eisensesquichlorid, Ferrichlorid*). ird Eisen in einem Strome von Chlorgas gelinde erwärmt, so sublimirt

*) Wie ersichtlich, laufen diese Betrachtungen auf das über die Werthigkeit s *Aluminiums* gesagte (§ 702) hinaus, nur mit dem Unterschied, dass von jenem etall ausschliesslich „diatome" Verbindungen bekannt sind.

unter Erglühen wasserfreies Eisenchlorid in schwarzbraunen, met glänzenden Schuppen, welche äusserst zerfliesslich sind und in Wass Zischen sich auflösen. Die Lösung erhält man einfacher durch Behand Oxyds oder Hydroxyds mit Salzsäure; oder auch, indem man eine chlorürlösung mit Chlorgas sättigt und das überschüssige Chlor dur wärmen vertreibt. Die Lösung des Eisenchlorids ist braunroth, im verd Zustande gelb; bei starker Concentration krystallisirt daraus in undeu Formen ein braungelbes, wasserhaltiges Salz $Fe_2Cl_6 + 6H_2O$. — chloridlösung ist ein wichtiges blutstillendes Mittel.

Die **Jod-** und **Brom**verbindungen des Eisens besitzen den Chloriden spondirende Zusammensetzung, ähnliche Eigenschaften und können auf Weise gewonnen werden. — Die interessanten Verbindungen mit **Cyan** bet wir w. u.

Sauerstoffsalze:

739. *Schwefelsaures Eisenoxydul* SO_4Fe (*Ferrosulfat, Eisenvitriol*). bekannteste und wichtigste Eisenoxydulsalz kann nach sehr verschi Methoden gewonnen werden, von denen wir nur die hauptsächlichsten an Eisenvitriol entsteht: a) beim Auflösen von Eisen in verdünnter Sc säure:

$$SO_4H_2 + Fe = SO_4Fe + 2H$$

b) beim Auflösen von Einfach-Schwefeleisen in verdünnter Schwef (§ 339[c]); — bei der Darstellung von Wasserstoff und Schwefelwas lässt sich daher das Salz nebenbei, und zwar in sehr reinem Zustand gev

c) Angefeuchtetes Einfach-Schwefeleisen oxydirt sich nach § 736 Luft allmählig zu Eisenvitriol ($FeS + O_4 = SO_4Fe$). Aehnlich ve sich die natürlichen Eisensulfide (Wasserkies u. a.) und zumal deren rückstände. Diese geben daher das Hauptmaterial für die Gewinnu Salzes im Grossen. Auch bei der Alaunfabrikation (§ 708[a]) fällt Nebenprodukt ab.

d) Versuch: Wird eine Lösung von *schwefelsaurem Kupfer* (Kupfe mit Eisenstücken zusammengebracht, so scheidet sich sämmtliches metallisch aus (als verkupfernder Ueberzug oder braunrother Schla nach den Concentrationsverhältnissen), und die Lösung enthält jetzt nur vitriol:

$$SO_4Cu + Fe = SO_4Fe + Cu.$$

Da bei der Verarbeitung gewisser Kupfererze kupfersulfathaltige Laug ergeben, aus denen man durch Zusatz von Eisenabfällen das Kupfer schlägt, so gewinnt man auch hierbei beträchtliche Mengen von Eisen Danach erklärt sich der alte und unpassende Name „Kupferwa welcher noch jetzt zuweilen zur Bezeichnung des Eisenvitriols dient.

740. Der aus wässriger Lösung sich abscheidende Eisenvitrio der Zusammensetzung $SO_4Fe + 7H_2O$, bildet monokline Krystalle, wenn rein, blass blaugrün und in Wasser mit gleicher Farbe auflöslic Das käufliche Salz ist gewöhnlich dunkler gefärbt. — An der Luft al verwitternd, zieht der Eisenvitriol zugleich Sauerstoff an und bedec *mit einer* gelbbraunen Schicht eines basischen Oxydsalzes; er ist dan

…hr klar löslich. — In der Hitze entweicht das Krystallwasser, der letzte …theil erst über 300°. Der entwässerte Eisenvitriol ist weiss. Beim Glühen …wickelt er *Schwefelsäureanhydrid* und *Schwefeldioxyd* unter Hinterlassung … *Eisenoxyd*:

$$2SO_4Fe = SO_3 + SO_2 + Fe_2O_3.$$

…Salz dient desshalb zur Bereitung der „rauchenden Schwefelsäure" (§ 325), … man erhält „Englischroth" (§ 735²) als Nebenprodukt. — Da es wie alle …enoxydulsalze leicht mehr Sauerstoff aufnimmt, so benutzt man das …wefelsaure Eisenoxydul vielfach als Reductionsmittel.

Aus der Lösung von Gold- und Silbersalzen z. B. fällt es die reinen Metalle …indem es seinerseits zu Eisenoxydsalz sich oxydirt. Sehr leicht wird die …wandlung in Oxydsalz durch Salpetersäure bewirkt, sowie auch durch über…gansaures Kalium, dessen tief rothe Farbe dabei augenblicklich verschwindet.

In den Gewerben findet der Eisenvitriol sehr mannigfache Verwendung, …n der Färberei und zur Bereitung von Tinte. Wegen seiner Eigenschaft: …moniak, Schwefelammonium etc. in geruchlose Verbindungen überzuführen …t er zur Desinfection der Abtritte und für ähnliche Zwecke.

Dem thierischen Organismus ziemlich unschädlich, ist Eisenvitriol für die …anzen ein heftiges Gift. Er kann daher zur Vertilgung des Unkrauts und …a er auch Pilzbildung und die dadurch bewirkten Fäulnissprocesse behindert …um Conserviren des Holzes benutzt werden. Andrerseits ist zu beachten, dass …s Salz auch im Boden (aus Schwefelkies etc.) mitunter sich bilden und die …tation erheblich beeinträchtigen kann. Dies gilt übrigens nicht für den Eisen…ol allein, sondern für alle leicht löslichen Oxydulsalze des Eisens, wogegen …noxydsalze in mässiger Menge den Pflanzen nicht nur nicht schaden, sondern …n sogar zuträglich sind (s. w. u.)

Schwefelsaures Eisenoxydul-Kalium SO_4Fe, SO_4K_2 und das entsprechende *Ammo…*-Doppelsalz krystallisiren mit $6H_2O$ und oxydiren sich an der Luft nicht so …t wie Eisenvitriol.

741. ***Schwefelsaures Eisenoxyd*** $(SO_4)_3Fe_2$ (*Ferrisulfat*). Aus metallischem …n und Schwefelsäure erhält man stets nur das Oxydulsalz: Eisenvitriol; …er aber kann (bei Gegenwart genügender Schwefelsäure) durch Oxydations…el leicht in schwefelsaures Eisenoxyd übergeführt werden:

$$2SO_4Fe + SO_4H_2 + O = (SO_4)_3Fe_2 + H_2O.$$

…gsam geschieht dies schon durch Berührung mit Luft; rasch bewirkt man … Umwandlung, indem man eine mit Schwefelsäure versetzte Eisenvitriol…ung zum Sieden erhitzt und so lange *Salpetersäure* hinzufügt, bis die zu …fang (durch absorbirtes *Stickstoffoxyd* § 190) sich schwärzende Flüssigkeit … Gas mehr entwickelt und eine rothgelbe Farbe angenommen hat. — …ch Auflösen von Eisenoxyd oder Eisenhydroxyd in Schwefelsäure wird …ittelbar das Oxydsalz gewonnen. — Beim Eindampfen seiner Lösung …rbleibt das schwefelsaure Eisenoxyd als weisse, amorphe Masse, welche …der Luft Feuchtigkeit anzieht und mit rothgelber Farbe zerfliesst.

Mit Kali oder Ammoniak im Ueberschuss versetzt, gibt die Lösung einen …braunen Niederschlag von Eisenhydroxyd (§ 735²); ein geringerer Zusatz … Fällungsmittels bewirkt die Abscheidung unlöslicher „basischer" Salze, …he sich aus *schwefelsaurem Eisenoxyd* plus *Eisenhydroxyd* in wechselndem Ver…iss zusammensetzen. (Dieser Art ist auch die gelbbraune Schicht, welche sich … Eisenvitriol an der Luft bildet.)

742. Das schwefelsaure Eisenoxyd, dem schwefelsauren Aluminium analog …tituirt, vermag wie dieses „Alaune" *zu bilden*, d. h. Alkali-Doppelverbin-

dungen, welche dem gemeinen Alaun in Zusammensetzung und Krystallfor sprechen (vergl. § 711):

Schwefelsaures Eisenoxyd-Kalium (*Kali-Eisenalaun*) $(SO_4)_3Fe_2, SO_4K_2$ + oder $(SO_4)_2FeK + 12H_2O$ und

Schwefelsaures Eisenoxyd-Ammonium (*Ammoniak-Eisenalaun*) $(SO_4)_3Fe_2, SO_4$(+ $24H_2O$ oder $(SO_4)_2Fe(NH_4) + 12H_2O$ krystallisiren aus den gem Lösungen der betreffenden Salze in hellgelben Octaëdern.

Salpetersaures Eisen. Salpetersäure und metallisches Eisen erzeugen wöhnlich stets das Oxydsalz. Die Auflösung des Eisens in Salpetersäure äusserst stürmisch und man erhält eine rothbraune Flüssigkeit, aus welc Salz schwierig krystallisirt. Zusammensetzung: $(NO_3)_6Fe_2$. — Nur bei gan samer Auflösung des Metalls (oder besser von Schwefeleisen) in sehr ver und kalter Säure wird salpetersaures Eisenoxydul $(NO_3)_2Fe$ gebildet; man es in grünen Krystallen, die sehr leicht sich höher oxydiren. (Das Ve unseres Metalls gegen höchst concentrirte Salpetersäure s. § 732.)

743. *Kohlensaures Eisenoxydul* CO_3Fe bildet den in gelbliche braunen Rhomboëdern krystallisirten (mit Kalkspath isomorphen) S eisenstein. Ein gleich zusammengesetztes Mineral von faseriger St ist der Sphärosiderit. — Lösliche Eisenoxydulsalze geben mit Soda k saures Eisenoxydul als weissen Niederschlag, der aber sehr bald, und n lich während des Trocknens Sauerstoff anzieht, missfarbig wird u längerem Verweilen an der Luft unter Verlust der Kohlensäure fast g in Eisenhydroxyd sich umwandelt.

Das in reinem Wasser unlösliche Carbonat löst sich in kohle haltigem ziemlich reichlich, indem sich *saures kohlensaures Eisen* bildet. In dieser Form trifft man das Eisen in Mineralquellen, sogen. „S wassern", wie solche u. a. zu Pyrmont, Schwalbach, Driburg auftret dem Masse als diese Wasser an der Luft Kohlensäure verlieren, erzeu sich höher oxydirende Eisen einen Niederschlag von Eisenhydroxyd, Rand solcher Quellen als Eisenocker abgesetzt wird. Auch das an sun Stellen, auf nassen Wiesen etc. stagnirende Wasser ist oft ziemlich r kohlensaurem Eisenoxydul, das an der Luft sich oxydirend, die eigent schillernde Oberfläche hervorbringt und ockerartige Absätze erzeug Entstehung des Gelbeisensteins, Sumpf- oder Rasenerzes ist in ähnliche zu deuten. — *Kohlensaures Eisenoxyd* scheint überhaupt nicht zu ex Eisenoxydsalze, mit kohlensaurem Natron versetzt, geben einen aus hydroxyd bestehenden Niederschlag, während Kohlendioxyd frei wird.

Phosphorsaures Eisenoxydul $(PO_4)_2\overset{II}{Fe}_3$ scheidet sich als weisser Niedersch wenn man Eisenoxydulsalzlösungen mit phosphorsaurem Natron versetzt. Berührung mit Luft wird es rasch oxydirt und in ein blau gefärbtes G von Oxydul- und Oxydsalz verwandelt. In derselben Weise zusammenges das blaue Mineral Vivianit. — *Phosphorsaures Eisenoxyd* $PO_4\overset{III}{Fe}$ entsteht, gelblich weisser Niederschlag, beim Vermischen der Lösungen von Eiseno und phosphorsaurem Natron. Es ist unlöslich in Wasser und Essigsäure aber von stärkeren Säuren gelöst. „Basische" Eisenphosphate, d. i. Verbin des obigen mit Eisenhydroxyd finden sich in mehreren Mineralien, u. a. im S erz. — *Arsensaures Eisenoxyd* ist dem Phosphat entsprechend zusammengese ähnliche Weise darstellbar und findet sich gleichfalls im Mineralreich. — *saures Eisenoxyd* bildet sich, wenn man frisch gefälltes Eisenhydroxyd mit Arsenik zusammenbringt, ist in Wasser und schwachen Säuren unlöslich her unschädlich. Auf die Entstehung dieser Verbindung gründet sich d wendung des Eisenhydroxyds als Gegenmittel bei Arsenvergiftungen.

4. *Kieselsaures Eisen.* Krystallisirte Eisensilicate oder überhaupt von constanter Zusammensetzung sind kaum bekannt. Kieselsäureid (Quarz, Sand) lässt sich in hoher Temperatur mit den Oxyden des zusammenschmelzen, und die hierbei entstehenden glasartigen Massen als Eisensilicate (oder Gemenge von solchen) betrachtet werden. — ydulsilicate sind grün, die Oxydsilicate gelbbraun bis braunroth. rbe des ordinären Bouteillenglases, der Hochofenschlacken etc. rührt em Gehalt an diesen Verbindungen her. — Fast alle Silicat-Minerale hr oder minder eisenhaltig.

saures Eisen. Schmelzendes Borsäureanhydrid, auch Borax löst Eisenoxyde er Bildung glasähnlicher Borate von grünlicher (borsaures Eisenoxydul) brother (borsaures Eisenoxyd) Färbung. Anwendung zum Nachweis des nittelst der Boraxperle (§ 615 u. w. u.).

Merkmale der Eisenverbindungen.

. Die Verbindungen des Eisens sind entweder Oxydul- oder Oxydngen (oder doch leicht in einen dieser Verbindungszustände über. Zur Kennzeichnung und Unterscheidung dienen folgende Eigenund Reactionen:

Färbung (namentlich der wasserhaltigen Verbindungen) ist bei den lzen des Eisens meist grünlich, bei den Oxydsalzen gelb oder braun.

vefelwasserstoff lässt die Lösungen der Eisenoxydulsalze unverda das Eisen zu denjenigen Metallen gehört, deren Schwefelverbinneben freier, resp. freiwerdender Säure nicht bestehen können*). ydsalze geben mit Schwefelwasserstoff einen weisslichen Niederschlag em *Schwefel*, indem sie (durch den Wasserstoff der Verbindung) zu lzen reducirt werden:

$$Fe_2Cl_6 + H_2S = 2HCl + S + 2FeCl_2.$$

vefelammonium (wie Schwefelkalium u. s. w.) fällt aus den Eisenoxydulchwarzes Eisensulfür; aus den Oxydsalzen ein Gemenge desselben wefel (§ 736).

ilauge fällt aus den Oxydulsalzen weisses Hydroxydul, das sich durch n schnell grün färbt und schliesslich in braunes Hydroxyd übergeht. ydsalze geben sofort diesen braunen Niederschlag (§ 735). — *ak* verhält sich wie Kalilauge, fällt aber die Oxydulsalze nur unlig.

ensaure Alkalien scheiden aus den Oxydsalzen reines Hydroxyd den Oxydulsalzen weisses, leicht oxydirbares Carbonat (§ 743). — nend empfindlich sind folgende Reactionen:

focyansaures Kalium (*Rhodankalium*) lässt Eisenoxydulsalze unverändert, gegen selbst mit den verdünntesten Lösungen der Eisenoxydsalze trothe Färbung. (Sulfocyansaures Eisenoxyd oder Eisenrhodanid, 586).

---

*) ergl. § 345. — Aus sehr verdünnten Lösungen, wenn dieselben neutral ird übrigens das Eisen — als schwarzes Schwefeleisen — theilweise ge- angesäuerten niemals.

Gelbes Blutlaugensalz gibt mit Eisenoxydsalzen sogleich einen tiefl Niederschlag („Berlinerblau"); mit Eisenoxydulsalzen einen weissen an der Luft allmählig sich blau färbenden. — *Rothes Blutlaugensalz* gi gegen mit den Oxydulsalzen sofort blaue Fällung, mit Eisenoxyd nur eine braune Flüssigkeit. (Näheres hierüber s. unter „Cyanverbind des Eisens".)

746. Eisenoxydulsalze können in Oxydsalze umgewandelt werden oxydirende Mittel (*Salpetersäure*, *Uebermangansäure*, *Chlor* etc.; z. Th. auch durch den Sauerstoff der Luft, §§ 740, 741): sie wirken daher selbst reduc — Eisenoxydsalze lassen sich in Oxydulsalze überführen durch kräftig redu Substanzen (*Schwefeldioxyd* § 309; *Schwefelwasserstoff*, s. o.): sie wirken daher seits nicht selten als Oxydationsmittel.

Der Uebergang der Oxydulverbindungen in Oxydverbindungen, und kehrt, lässt sich gut mittelst der Boraxperle beobachten. Schmelzt m dem Löthrohr eine solche Perle mit einer kleinen Menge einer beliebigen verbindung zusammen und erhitzt einige Zeit in der äusseren (dem Sau Zutritt gestattenden) Flammenspitze, so erscheint die Perle durch borsaures oxyd rothgelb gefärbt. Wird sie jetzt nochmals, aber im Innern der F erhitzt, so bewirken die daselbst vorhandenen, noch unverbrannten Kohlen stoffgase eine Reduction zu Eisenoxydulsalz: die Perle wird daher flasche In den äussern Saum zurückgebracht, färbt sie sich abermals gelb, und die wandlungen lassen sich beliebig oft wiederholen. (Man vergl. §§ 615; 744 auch 487 u. ff.)

Cyanverbindungen des Eisens.

Die dem Eisenchlorür und Eisenchlorid entsprechenden Verbindungen cyanür und Eisencyanid sind im reinen Zustande kaum bekannt, weil sehr zersetzlich. Dagegen gibt es eine Reihe sehr interessanter Cyan-Eisenverbind complicirterer Art.

747. Gelbes Blutlaugensalz; Ferrocyanverbindungen. Eine l von *Cyankalium* nimmt metallisches *Eisen* unter Wasserstoffentwicklun und die so erhaltene Flüssigkeit gibt beim Eindampfen Krystalle eine

[redacted]

Doppelsalze sind nämlich in chemischer Hinsicht meist kaum unterschieden Gemengen einfacher Salze: das will sagen: es lassen sich an ihnen die rakteristischen Eigenthümlichkeiten der betreffenden Metalle ebensowohl zur rnehmung bringen, wie in deren einfachen Salzen. Beispiel: der Alaun 6) gibt sich durch sein Verhalten zu Ammoniak (welches Aluminiumhydroxyd cheidet) sofort als eine *Aluminium*verbindung zu erkennen, und mit gleicher chtigkeit lässt sich (durch die § 588 genannten Mittel) das *Kalium* darin nachn. — Das Blutlaugensalz dagegen gibt nur die Reactionen eines Kalium-, nicht aber zugleich die einer Eisenverbindung. (Es verträgt sich mit kali, kohlensauren Alkalien etc., ohne dass dadurch eine Fällung bewirkt , welche bei einem wirklichen Eisensalze nach § 745 unfehlbar eintreten te.)

Ferner zeigt Blutlaugensalz auch nicht das Verhalten einer gewöhnlichen verbindung; denn es wird weder durch die Kohlensäure der Luft, noch durch stärkere Säuren (in der Kälte) Blausäure daraus entwickelt, was bei Cyanverbindungen gemeinhin der Fall ist (§§ 504; 568).

Ferrocyan $FeCy_6$. Die Erwägung, dass das Blutlaugensalz weder Eisenür noch Cyankalium enthalten kann und dabei wie ein reines Kaliumsalz verhält, führte zu der Annahme: dasselbe sei die Kaliumverbindung eines s, welcher — an sich zusammengesetzter Natur — bei Verbindungen die eines Elementes übernimmt. Schreiben wir das Blutlaugensalz einfach Kaliumverbindung, so ergibt sich die Formel $(FeCy_6)K_4$; woraus ertlich, dass ein Eisencyanid $FeCy_6$ derjenige Stoff ist, welcher dem Kalium enüber gleichsam als Element auftritt.

Dies Eisencyanid **$FeCy_6$** (gleichbedeutend mit der Elementengruppe N_6), obgleich für sich noch nicht dargestellt, muss demnach (ähnlich Cyan selbst, § 498) als ein Radical angesehen werden: man hat ihm Namen *Ferrocyan* gegeben. — Wir nennen daher das Blutlaugensalz *rocyankalium*" und allgemein die Verbindungen, in welchen wir unser ical voraussetzen dürfen: „Ferrocyanverbindungen" oder „Ferronide". — Als ein den Halogenen zur Seite zu stellendes (übrigens, wie chtlich, 4werthiges) Radical vermag das Ferrocyan mit *Wasserstoff* eine re Säure zu bilden. Ihre Salze sind gleichbedeutend mit Ferrocyanllen.

Ferrocyanwasserstoff $(FeCy_6)H_4$. Versetzt man eine Lösung von Ferrocyanum mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure, so bilden sich Chlorkalium und rocyanwasserstoffsäure, und letztere scheidet sich in weissen Krystallblättchen Die Verbindung ist in reinem Wasser leicht löslich; an der Luft färbt sie unter theilweiser Zersetzung bald blau. Die Ferrocyanwasserstoffsäure reagirt sauer und vermag Basen zu neutralisiren — ihr wichtigstes Salz ist eben

Ferrocyankalium $(FeCy_6)K_4$ (*gelbes Blutlaugensalz*), dessen Darstellung its beschrieben wurde. Bezüglich seiner Eigenschaften ist noch folgendes erwähnen. Das Salz krystallisirt in grossen quadratischen Prismen und ln von schön gelber Farbe und enthält in diesem Zustand $3H_2O$; beim ärmen wird es unter Verlust des Krystallwassers weiss. In stärkerer e zerfällt es in Cyankalium, freien Stickstoff und kohlenstoffhaltiges Eisen. dünnte Säuren wirken in der Kälte nicht ein; wird Blutlaugensalz mit dünnter Schwefelsäure erwärmt, so verflüchtigt sich *Blausäure* (§ 502), es verbleibt, ausser schwefelsaurem Kalium, ein Cyan und Eisen enttender Rückstand von sehr complicirter Zusammensetzung. (Concentrirte wefelsäure entwickelt nicht Blausäure sondern Kohlenoxydgas.)

Das gelbe Blutlaugensalz dient hauptsächlich in der Färberei (zur H stellung des „Berlinerblau"); sodann zur Gewinnung von Cyankalium, Bl säure und fast aller sonstigen Cyanverbindungen. Eiserne Werkzeuge werd (oberflächlich) verstählt, indem man sie glühend mit Blutlaugensalz b streut; eine Folge der Bildung von Kohlenstoffeisen. — Da es leicht gifti Produkte liefert, so ist das an sich nicht giftige Blutlaugensalz mit Vorsic zu handhaben. Im Handel geht es zuweilen unter dem (unpassenden) Nam „blausaures Kali".

Ferrocyannatrium $(FeCy_6)Na_4$ ist dem Blutlaugensalz ähnlich, krystallisi aber schwieriger. — Die Ferrocyanide der alkalischen Erdmetalle sind ebe falls löslich in Wasser, die der Schwermetalle dagegen fast sämmtlich unlö lich und häufig von lebhafter Färbung. — Von den Ferrocyanverbindungen d *Eisens* ist das (den Eisenoxydsalzen anzureihende)

Eisen-ferrocyanid $(\overset{IV}{Fe}Cy_6)_3\overset{III}{Fe}_4$ bekannt unter dem Namen Berline blau. Zersetzt man ein lösliches Eisenoxydsalz, etwa *Eisenchlorid* mit *Ferr cyankalium*, so entstehen durch Wechselzersetzung: *Chlorkalium* und *Eise ferrocyanid*. Letzteres scheidet sich als prächtig blau gefärbter, in Wass ganz unlöslicher Niederschlag ab, welcher beim Trocknen dunkler wird u zugleich einen eigenthümlichen Kupferglanz annimmt. — Verdünnte Säur verändern das Berlinerblau in der Kälte nicht, beim Kochen entwickelt si langsam Cyanwasserstoff (daher dessen Name „Blausäure"). Von gewiss organischen Säuren, zumal von Oxalsäure wird das Berlinerblau unveränd gelöst; die Flüssigkeit ist als blaue Tinte geeignet. — Kali- und Natronla zersetzen das Berlinerblau nach Art der übrigen Eisenoxydsalze, d. h. scheiden Eisenhydroxyd daraus ab, und es bildet sich wieder Blutlaugens (resp. Ferrocyannatrium). Die sonst sehr beständige Farbe wird daher Berührung mit Alkalien sogleich missfarbig braun.

748. Rothes Blutlaugensalz; Ferricyanverbindungen. Durch ge-mässigte Behandlung mit *Chlor* lässt sich dem *gelben Blutlaugensalz* 1 Atom Kalium entziehen:

$$(FeCy_6)K_4 + Cl = KCl + (FeCy_6)K_3.$$

Der Rest $(FeCy_6)K_3$ ist eine in schön rothen Prismen krystallisirbare Ver-bindung und führt den Namen *rothes Blutlaugensalz*. Da seine Eigenschaften von denen des gelben Blutlaugensalzes derart verschieden sind, dass sie blos durch den Mindergehalt an Kalium nicht wohl sich erklären lassen, und da man überdies Grund hat anzunehmen, dass ein Molecül der neuen Verbindung nie weniger als 6 Atome Kalium enthält: so gibt man ihr die verdoppelte Formel $(Fe_2Cy_{12})K_6$ und betrachtet sie nicht mehr als Ferrocyanverbindung, sondern als die Kaliumverbindung eines besonderen Radicals $\mathbf{Fe_2Cy_{12}}$. Dies neue Radical (welches sich demnach von dem Ferrocyan durch die doppelte Anzahl von Atomen unterscheidet), hat den Namen *Ferricyan* er-halten.

Ferricyan Fe_2Cy_{12} ist (wie das Beispiel des rothen Blutlaugensalzes lehrt) ein werthiges Radical. Im freien Zustand noch unbekannt, betheiligt es sich doch an zahlreichen Verbindungen und verhält sich gleichfalls einem Halogene nicht unähnlich. Dies zeigt sich z. B. in der Existenz der Verbindung

Ferricyan-wasserstoff $(Fe_2Cy_{12})H_6$, welche eine wahre Säure ist, aus rothem Blut-laugensalz mittelst stärkerer Säuren abgeschieden werden kann, übrigens aber sich leicht zersetzt. Die Salze dieser Säure sind die „Ferricyanmetalle“ oder „Ferri-cyanide“.

Ferricyan-kalium $(Fe_2Cy_{12})K_6$ ist demnach gleichbedeutend mit *rothem Blutlaugensalz*. Es krystallisirt wasserfrei, in glänzenden monoklinen Prismen von granatrother Farbe; die Lösung ist schmutzigbraunroth.

Bei Gegenwart von Alkalien wirkt dies Salz stark oxydirend, was sich da-durch erklärt, dass es durch Aufnahme von Kalium (K_2) in *gelbes Blutlaugensalz* übergeht und somit Sauerstoff disponibel macht.

Die Ferricyanide der schweren Metalle sind meistens in Wasser unlös-lich und werden daher als Niederschläge erhalten, wenn man Lösungen der betreffenden Metallsalze mit Ferricyankalium mischt. — Mit Eisenoxydul-salzen gibt rothes Blutlaugensalz einen tiefblauen (dem Berlinerblau ganz ähnlichen) Niederschlag von

Eisen-ferricyanür $(\overset{VI}{Fe}Cy_{12})\overset{II}{Fe}_3$. Diese Verbindung, welche unter dem Namen Turnbulls Blau wie das Berlinerblau benutzt wird, ist demnach das Eisenoxydulsalz der Ferricyanwasserstoffsäure. Kalilauge scheidet Eisen-hydroxydul daraus ab, und es bildet sich wieder Ferricyankalium. — Rothes Blutlaugensalz ist das empfindlichste Reagens auf Eisenoxydulsalze (§ 745).

Eisen-ferricyanid $(\overset{VI}{Fe}Cy_{12})\overset{III}{Fe}_2$ ist für sich noch nicht dargestellt worden; jedenfalls muss in es Wasser löslich sein, denn Eisenoxydsalze geben mit rothem Blutlaugensalz keinen Niederschlag, sondern eine klar braune Flüssig-keit (§ 745).

Metallurgie des Eisens.*)

749. Zur hüttenmännischen Gewinnung des Eisens sind nur dessen s stoffhaltige Verbindungen („oxydische" Erze) geeignet, von denen die wichtig Rotheisenstein, Brauneisenstein, Gelbeisenstein, Magneteisenstein und Spath stein (§§ 735; 743). Das sehr verbreitete Schwefeleisen ist desshalb nicht tau weil die Trennung vom Schwefel zu umständlich sein und doch nur ein schle Eisen ergeben würde. Man sucht, wo ein kleiner Schwefelgehalt nicht verm werden kann, denselben durch „Rösten" der Erze möglichst zu entfernen. – Verarbeitung der Erze auf Eisen, geschieht, wie bereits erwähnt, durch Schm mit Kohle und liefert daher zunächst immer

Gusseisen (vergl. § 730). Die Einrichtung eines Eisenschmelzofens, s Hohofens wird durch Fig. 40 versinnlicht. Der mit feuerfesten Steinen gekleidete Ofenraum oder „Schacht", welcher im Ganzen eine Höhe von 10–

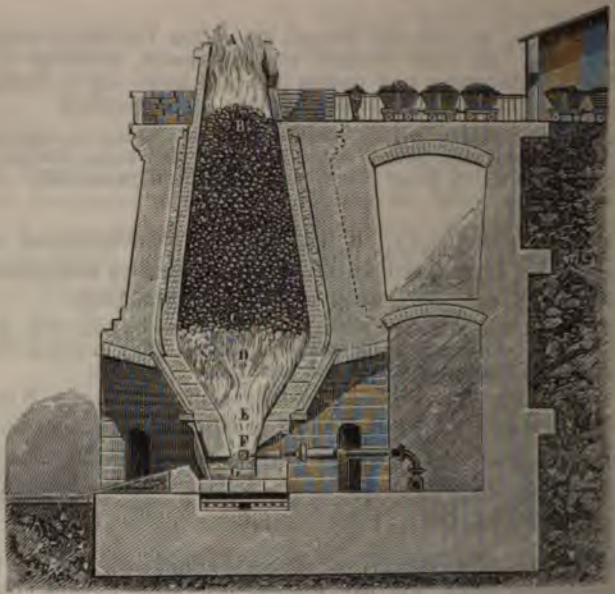


Fig. 40.

besitzt, wird mit Eisenerzen und Brennmaterial (Holzkohlen, Steinkohlen, K in abwechselnden Schichten beschickt. Durch die bei F einmündende Geb vorrichtung wird frische (am besten vorher erwärmte) Luft zugeführt, un Folge dessen an dieser Stelle eine sehr lebhafte Verbrennung der Kohle er in dem unteren, engsten Theile des Ofens herrscht daher die stärkste Hitze. Reduction der Oxyde geht schon oberhalb dieser Zone (etwa bei D) vor sich wird hauptsächlich durch Gase (*Kohlenoxyd* und *Kohlenwasserstoffe*) bewirkt, w

*) „Metallurgie" heisst die Lehre von der Metallgewinnung aus Erzen, so *sie im Grossen* („hüttenmännisch") bewirkt wird.

aus dem Brennmaterial sich entwickeln. Das in dieser Weise bei verhältnissmässig niederer Temperatur reducirte Eisen bildet eine poröse Masse (den sogen. Eisenschwamm) und kommt erst in dem Masse zum Schmelzen als es, allmählig herabsinkend, sich der heissesten Stelle des Ofens nähert. Hier mit stark glühender Kohle in Berührung, nimmt es Kohlenstoff auf und verwandelt sich in Gusseisen, welches vollkommen dünnflüssig in dem „Heerde" G sich ansammelt.

Durch die Wirkung der Gebläseluft würde inzwischen ein grosser Theil des Eisens wieder verbrennen, wenn nicht für eine schützende Decke gesorgt wäre. Diesen Zweck erfüllt die Hohofenschlacke, welche als glasartig geschmolzene Masse über dem schwereren Eisen sich sammelt. Die Schlacke besteht aus sehr wechselnd zusammengesetzten Silicatverbindungen, hauptsächlich aus *kieselsaurem Calcium* mit mehr oder weniger *kieselsaurem Eisenoxydul*. — Damit eine Schlacke sich bilde, ist demnach die Anwesenheit mineralischer Beimengungen erforderlich, welche, wenn nicht schon in den Erzen von Haus aus enthalten; besonders hinzugefügt werden müssen. Man nennt die der Schlackenbildung halber zugesetzten Substanzen den Zuschlag und benutzt als solchen meist Kalkstein und Quarz.

Das in dem Heerd angesammelte flüssige Eisen wird von Zeit zu Zeit abgelassen und entweder direct zu gröberen Gusswaaren (Oefen u. a.) verwendet, oder man lässt es in aus Sand geformten Kanälen zu grossen Barren („Gänzen") erstarren. Der Ofen selbst bleibt, so lange das Mauerwerk aushält, in ununterbrochenem Betrieb, da man, in dem Mass wie die schmelzende Masse zusammensinkt, oben stets neue Schichten von Erz und Brennmaterial aufgibt.

Die wichtigsten Eigenschaften des Guss- oder Roheisens wurden schon oben erwähnt. Ausser *Kohlenstoff* als wesentlicher Beimengung, enthält dasselbe stets etwas *Silicium*, meistens auch kleine Mengen *Phosphor*, *Schwefel* und *Aluminium*, und oft nicht unerheblich *Mangan*.

Stabeisen wird aus dem Gusseisen hergestellt, indem man diesem die Kohle so vollkommen wie möglich entzieht. Es geschieht das durch einen Oxydationsprozess, welcher je nach den Einzelnheiten des Verfahrens das „Puddeln" oder „Frischen" genannt wird. — Wird Gusseisen in offenen Heerden (Frischheerden) oder in geschlossenen Flammöfen (Puddelöfen) längere Zeit geschmolzen erhalten und unter fleissigem Durcharbeiten dem Luftstrom eines kräftigen Gebläses ausgesetzt, so verbrennt, neben einem Theil des Eisens, hauptsächlich der *Kohlenstoff*, und die dadurch immer zäher werdende Masse kann schliesslich unter dem Hammer geschweisst und zu Stäben gereckt oder durch Walzwerke u. s. w. verarbeitet werden.

Je geringer der unvermeidliche Rückhalt an Kohle, desto geschmeidiger wird das Eisen. Phosphor und Schwefel machen schon in geringen Spuren das Eisen schlecht schmiedbar und brüchig (Schwefel „rothbrüchig", Phosphor „kaltbrüchig") und sind daher sehr ungern gesehene Beimengungen, die man schon in dem Roheisen thunlichst vermeidet. Ein *Mangan*gehalt wird im Gegentheil sehr geschätzt, da dies Metall einen Theil der erwähnten Verunreinigungen an sich zieht, und erfahrungsgemäss die Umwandlung des Roheisens in Stabeisen wie Stahl erheblich begünstigt.

Der Stahl, d. i. Eisen von mittlerem Kohlenstoffgehalt, kann nach zwei wesentlich verschiedenen Methoden erhalten werden, indem man: a) Stabeisen mit wenig Kohle vereinigt, oder b) Gusseisen unvollständig entkohlt.

Nach der älteren Methode (a) werden dünne Stäbe von Schmiedeisen, mit Holzkohlenpulver allseitig umgeben, in thönernen Kästen anhaltend (oft wochenlang) geglüht. Es dringt hierbei — wahrscheinlich in Form von Kohlenoxyd — Kohlenstoff allmählig bis ins Innere der Stäbe ein und verwandelt dieselben in

Stahl. Um diesen sogen. Cementstahl in seiner Masse gleichartiger zu e
werden mehrere Stäbe zusammengeschweisst, ausgereckt, von neuem zus
geschmiedet und diese Operationen (das „Gerben" oder „Raffiniren" des St
lange wiederholt, bis der Zweck genügend erreicht ist. Oder es wird b
starker Hitze der Stahl in Tiegeln zusammengeschmolzen, wodurch m
Gussstahl erhält. Dieser (durch Vermittelung von Stabeisen gewonnene)
Gussstahl, auch Tiegelgussstahl genannt, ist seiner Reinheit und Glei
keit wegen die geschätzteste Stahlsorte und darf nicht verwechselt werd
den gleichfalls oft Gussstahl genannten Umwandlungsprodukten des Rohei

b) Die Umwandlung des Gusseisens in Stahl geschieht gegenwärti
nach dem Verfahren von Bessemer. Ein grosses birnförmiges Gefä
Schmiedeeisen, mit feuerfestem Thon ausgekleidet) wird mit geschmolzenen
eisen gefüllt, durch welches man von unterwärts her einen kräftigen Lu
hindurchtreibt. Dadurch wird eine sehr rasche Verbrennung der Kohle (a
Siliciums, Phosphors und Schwefels) herbeigeführt. Sobald die Menge de
auf das erforderliche Mass sich verringert hat, wird der Inhalt der Birne
und als Bessemerstahl meist unmittelbar zu Gusszwecken verwendet. -
geringere Art Gussstahl endlich wird neuerdings einfach dadurch bereite
man Schmiede- und Gusseisen in passendem Verhältniss zusammenschmelz

Die Verwendung von Eisen und Stahl ist so allgemein bekannt, dass
kaum etwas zu sagen erübrigt.

Physiologische Bedeutung des Eisens.

750. Die allerdings nur geringen Mengen von Eisen, welche man im
der lebenden Wesen stets antrifft, sind keineswegs als etwas zufälliges oder
giltiges anzusehen. Bei den (höheren) Thieren finden wir das Eisen insbe
im Blut. Die rothe Farbe der Blutkörperchen rührt von einer eigenthü
eisenhaltigen Verbindung (*Hämaglobin*) her, ohne welche das Blut durchau
im Stande ist, seine Functionen zu erfüllen. Mangelnde Entwicklung des B
stoffs führt zu den als Bleichsucht bekannten Krankheitserscheinungen, u
können durch eisenhaltige (unpassenderweise sagt man oft „stahlhaltige")
mittel gehoben werden.

Bei den Pflanzen gilt ein ganz ähnliches von dem grünen Farbst
Blätter: dem *Chlorophyll* oder *Blattgrün*. Dies Chlorophyll, welches für
nährungsprocess der Pflanzen nicht minder wichtig, wie das Blut für die
hat man stets eisenhaltig befunden; und wenn es der Pflanze an Eisen fe
wird sie ebenfalls „bleichsüchtig", d. h. ihre Blätter ermangeln der satt
Farbe und sind zur Ernährung der Pflanze nicht ferner geeignet. Auch die
süchtigen Pflanzen lassen sich heilen, wenn man ihnen rechtzeitig Eisenverbin
verabreicht.

Uebrigens gewinnt diese Bedeutung des Eisens, so wichtig sie ist, doch
ein allgemeiner praktisches Interesse. Bei der ausserordentlichen Verbreitu
Elements finden unter normalen Verhältnissen Thiere sowohl wie Pflanze
Eisen genug vor, und es würde z. B. eine Düngung des Bodens mit Eis
bindungen eine ganz überflüssige Massregel sein. — Bezüglich der sehr
schiednen Wirkung von Eisenoxydul- und oxydsalzen vergl. § 740.

---

36. Mangan

$Mn = 55$.

751. Vorkommen: Dieses dem Eisen sehr nahestehende Metall findet ch niemals gediegen, aber in grosser Verbreitung, hauptsächlich in sauer-offhaltigen Verbindungen. Die wichtigsten Mangan-Minerale sind: Braun-tein oder Pyrolusit MnO_2, Braunit Mn_2O_3 und Hausmannit Mn_3O_4; ferner er Manganit $Mn_2O_4H_2$ und Manganspath CO_3Mn. — Kleine Manganquan-täten finden sich noch in vielen andren Mineralien, als häufige Begleiter es Eisens. Da Spuren von Manganverbindungen fast in jedem Boden ent-alten (und durch Vermittlung von kohlensäurehaltigem Wasser etc. auflösbar) nd, so erklärt es sich, dass wir die Asche der Pflanzen nicht selten man-anhaltig finden; eine Nothwendigkeit der Aufnahme ist indess noch für keine flanze erwiesen. Das gelegentliche Auftreten im Thierkörper ist auch wohl ur zufällig.

Darstellung: Die Manganoxyde können durch heftiges Glühen mit Kohle icht durch Wasserstoff) zu Metall reducirt werden. Leichter erhält man dasselbe urch Erhitzen von Chlormangan mit metallischem Natrium. — Eigenschaften: as Mangan ist grauweiss mit röthlichem Schein, schmilzt schwieriger als Guss-sen, ist härter als Stahl, spröde und nicht magnetisch. An feuchter Luft xydirt es sich weit schneller als Eisen, zersetzt das Wasser bei Siedhitze und st sich in Säuren leicht auf. Spec. Gew. = 7,2.

Verbindungen des Mangans.

752. Mangan und Sauerstoff gehen nicht weniger als 6 Verbin-ungen ein:

MnO = *Manganoxydul*,
Mn_2O_3 = *Manganoxyd* (*Mangansesquioxyd*),
Mn_3O_4 = *Manganoxyduloxyd*,
MnO_2 = *Manganhyperoxyd*,
MnO_3 = *Mangantrioxyd* (*Mangansäureanhydrid*),
Mn_2O_7 = *Manganheptoxyd* (*Uebermangansäureanhydrid*).

Die Manganoxyde entsprechen mithin den Eisenoxyden, nur dass hier noch weitere Verbindungsstufen (MnO_2 und Mn_2O_7) hinzukommen.

1) ***Manganoxydul*** MnO bildet sich, wenn man eins der höheren Mangan-xyde oder auch kohlensaures Manganoxydul im Wasserstoffstrom zum Glühen rhitzt. Grünliches Pulver, an der Luft leicht in die Verbindung Mn_3O_4 bergehend.

Manganhydroxydul MnO_2H_2. Diese von dem Manganoxydul sich ab-eitende, ziemlich starke Basis fällt als in Wasser unlöslicher Niederschlag, venn man die Lösung eines Manganoxydulsalzes mit Kalilauge versetzt. Die nfangs weisse Substanz oxydirt sich sehr schnell zu braunem Mangan-ydroxyd. — Manganoxydul wie das Hydroxydul lösen sich in Säuren zu Oxydulsalzen.

2) ***Manganoxyd*** Mn_2O_3 findet sich als Braunit und wird künstlich am besten erhalten durch schwaches Glühen des salpetersauren Manganoxyduls. Es ist ein braunschwarzes Pulver.

Manganhydroxyd $Mn_2O_6H_6$ bildet sich durch Oxydation des Hydroxyd an der Luft und entsteht als schwarzbrauner Niederschlag, wenn man (Lösung von schwefelsaurem Manganoxyd mit Ammoniak versetzt. Hydroxyd von der Zusammmenzetzung $Mn_2O_4H_2$ (= $Mn_2O_3 + H_2O$) ist Mineral Manganit. — Das Manganhydroxyd ist als Basis weit schwä und unbeständiger als das Hydroxydul. Die Manganoxydsalze, soweit so überhaupt darstellbar, reduciren sich leicht zu Manganoxydulsalzen. Salzsäure erwärmt, liefert das Oxyd (wie das Hydroxyd) Manganchlorür freies Chlor:

$$\underset{\text{Manganoxyd}}{Mn_2O_3} + \underset{\text{Chlorwasserstoff}}{6HCl} = \underset{\text{Wasser}}{3H_2O} + \underset{\text{Manganchlorür}}{2MnCl_2} + \underset{\text{Chlor.}}{2Cl}$$

3) *Manganoxyduloxyd* Mn_3O_4 bildet das dem Magneteisen isomor braunschwarze Mineral Hausmannit. Es entsteht beim Glühen des Man oxyduls, Hydroxyduls oder Carbonats an der Luft durch Sauerstoffa nahme; durch Sauerstoffabgabe dagegen, wenn Manganoxyd oder Man hydroxyd heftig geglüht werden. Es ist die in der Hitze beständig Oxydationsstufe. Im übrigen verhält es sich wie ein Gemenge von Ox und Oxyd, liefert aber mit Säuren meist nur Oxydulsalze, so z. B. mit S säure Manganchlorür und freies Chlor nach der Gleichung

$$\underset{\text{Manganoxyduloxyd}}{Mn_3O_4} + \underset{\text{Chlorwasserstoff}}{8HCl} = \underset{\text{Wasser}}{4H_2O} + \underset{\text{Manganchlorür}}{3MnCl_2} + \underset{\text{Chlor.}}{2Cl}$$

4) *Manganhyperoxyd* MnO_2 (*Mangansuperoxyd*). Diese bekannteste Manganverbindungen bildet den Pyrolusit oder Braunstein, der übrig nicht braun, sondern schwarzgrau aussieht und fast metallischen Glanz sitzt. Zuweilen findet man ihn in deutlichen rhombischen Prismen, meist a in strahlig-krystallinischen Massen. Der natürliche Braunstein enthält st etwas Eisen und meist auch noch andere Beimengungen.

Künstlich und vollkommen rein lässt sich Manganhyperoxyd auf verschie [redacted]

5) **Mangantrioxyd** MnO_3 (*Mangansäureanhydrid*) konnte für sich bis
tt eben so wenig dargestellt werden wie die zugehörige **Mangansäure**
O_4H_2, von der sich jedoch leicht Salze erhalten lassen.

Mangansaures Kalium MnO_4K_2 bildet sich, wenn irgend welche Mangan-
rde mit *Aetzkali* bei Luftzutritt geschmolzen werden. Man verwendet am
sten den sauerstoffreichen *Braunstein* und pflegt zur Erleichterung der Ein-
kung überdies noch Sauerstoff abgebende Substanzen (Salpeter oder chlor-
ures Kalium) hinzuzufügen:

$$\underset{\text{Manganhyperoxyd}}{MnO_2} + \underset{\text{Kaliumhydroxyd}}{2KOH} + \underset{\text{Sauerstoff}}{O} = \underset{\text{mangansaur. Kalium}}{MnO_4K_2} + \underset{\text{Wasser.}}{H_2O}$$

n erhält eine dunkelgrüne Masse und, durch Behandlung derselben mit
ltem Wasser, eine tiefgrüne Lösung, welche beim Verdampfen unter der
ftpumpe fast schwarze Krystalle von mangansaurem Kalium liefert. Das
lz ist mit schwefelsaurem Kalium isomorph. Von Kali- oder Natronlauge
rd es unverändert aufgelöst, durch reines Wasser aber — namentlich in
r Wärme — sehr schnell zersetzt, wobei die ursprünglich rein grüne Flüs-
keit violett und schliesslich purpurroth wird und zugleich einen braunen
ederschlag absetzt. Ursache dieses eigenthümlichen Farbenwechsels, der
m Salze den Namen „mineralisches Chamäleon" eingetragen hat, ist
ne leichte Zersetzbarkeit in Manganhyperoxyd(hydrat), Kaliumhydroxyd
d *übermangansaures Kalium*:

$$\underset{\text{mangansaures Kalium}}{3MnO_4K_2} + \underset{\text{Wasser}}{3H_2O} = \underset{\text{Manganhyperoxyd-hydrat}}{MnO_2,H_2O} + \underset{\text{Kaliumhydroxyd}}{4KOH} + \underset{\text{übermangansaures Kalium.}}{2MnO_4K}$$

f Zusatz von Säuren (wodurch das Kali neutralisirt wird) geht diese Um-
ndlung noch rascher vor sich.

6) **Manganheptoxyd** Mn_2O_7 ist das Anhydrid der (im reinen Zustand
ch unbekannten) *Uebermangansäure*.

Man erhält dieses Anhydrid, indem man übermangansaures Kalium, unter
rmeidung jeder Erhitzung, mit concentrirter Schwefelsäure zusammenbringt.
e Verbindung scheidet sich als schwarzgrüne, ölige Flüssigkeit ab, die bei vor-
htigem Erwärmen violette Dämpfe entwickelt, rasch erhitzt aber unter Explo-
n zerfällt und so energisch Sauerstoff abgibt, dass Weingeist, Papier u. s. w.
durch entzündet werden.

Uebermangansäure MnO_4H ist nur in wässriger Lösung bekannt und lässt sich
ı leichtesten aus ihrem Baryumsalz durch Zusatz von verdünnter Schwefelsäure
ıalten. Die Lösung ist tief purpurroth und sehr leicht zersetzlich, indem sie
ion bei gelindem Erhitzen Sauerstoff entwickelt und Manganhyperoxydhydrat
scheidet. Ihr wichtigstes Salz ist

Uebermangansaures Kalium MnO_4K. Schon oben wurde erwähnt, dass
Lösung des mangansauren Kaliums sehr leicht in übermangansaures
lz übergeht. Man stellt dieses letztere dar, indem man das wie früher
ıaltene, rohe *mangansaure Kalium* in kochendem Wasser auflöst und
hlensäure einleitet, bis die Lösung rein purpurrothe Färbung angenommen
t. Die von dem sich ausscheidenden Manganhyperoxydhydrat getrennte
üssigkeit enthält sodann kohlensaures und übermangansaures Kalium.
ıch dem Verdampfen krystallisirt letzteres aus, während das kohlensaure
lz in der Mutterlauge verbleibt.

Das übermangansaure Kalium bildet lange, fast schwarze, etwas metallisch glänzende Prismen und erfordert 16 Th. kaltes Wasser zur Lösung. Die prachtvoll purpurne Lösung ist zwar beständiger als die der Uebermangansäure, immer aber noch leicht zersetzlich, und es gehört dieses Salz zu den kräftigsten Oxydationsmitteln. Versucht man die Lösung durch Papier zu filtriren, so färbt sich dieses sogleich grün und später braun, indem sich mangansaures Kalium und zuletzt Manganhyperoxyd bildet. (Ueberhaupt entsteht Manganhyperoxyd immer, wenn die Reduction des Salzes in reiner wässriger Lösung oder bei Gegenwart von freiem Alkali erfolgt.) Bei Gegenwart freier Säuren geht die Reduction bis zur Bildung von Manganoxydulsalz; und es wirkt daher eine angesäuerte Lösung von übermangansaurem Kalium als höchst ergiebiger Sauerstoffüberträger. Es oxydirt diese Lösung (indem sie sich sogleich entfärbt): *schweflige Säure* zu *Schwefelsäure* (§ 309) Eisenoxydulsalze zu Eisenoxydsalzen (§ 746) u. s. w.

Mit Salzsäure liefert das übermangansaure Kalium (indem der Wasserstoff oxydirt wird) *Chlor*, welches, soweit nicht zur Bildung der Metallchloride erforderlich, in freiem Zustande auftritt:

MnO_4K	+	$8HCl$	=	$4H_2O$	+	$MnCl_2$	+	KCl	+	$5Cl$
Uebermangansaures Kalium		*Chlorwasserstoff*		*Wasser*		*Manganchlorür*		*Chlorkalium*		*Chlor.*

Vermöge seiner energisch oxydirenden Wirkung zerstört das übermangansaure Kalium auch üble Gerüche, Fäulnissstoffe etc. sehr schnell, dient daher vielfach als Desinfectionsmittel und auch mitunter zum Bleichen

753. **Mangan und Schwefel** geben als wichtigste Verbindung

Einfach - Schwefelmangan MnS (*Mangansulfür*), welches in der Natur, wiewohl nicht häufig als Manganblende vorkommt. Künstlich erhält man es als fleischrothen, an der Luft allmählig sich bräunenden Niederschlag, wenn man Manganoxydulsalze mit Schwefelammonium zusammenbringt.

Braunstein, mit überschüssigem *Schwefel* erhitzt, zersetzt sich nach der

[redacted]

schön rosenrothe Salzmasse, ist etwas zerfliesslich und in Wasser leicht löslich. — Alle höheren Oxydationsstufen des Mangans liefern, mit Salzsäure erwärmt, ebenfalls diese Verbindung unter mehr oder minder ergiebiger *Chlor*entwicklung.*) Eine unreine, durch beigemengtes Eisenchlorid etc. gefärbte Lösung des Salzes fällt bei der Chlorbereitung aus Salzsäure und Braunstein in Menge als Nebenprodukt ab und dient mitunter zu Desinfectionszwecken. (Wirkung ähnlich der des Eisenvitriols, § 740.)

Manganchlorid Mn_2Cl_6 ist im reinen Zustand nicht bekannt. Manganoxyd oder -hydroxyd lösen sich in kalter Salzsäure mit rothbrauner Färbung auf: $Mn_2O_3 + 6HCl = Mn_2Cl_6 + 3H_2O$. Die Lösung riecht schon in der Kälte nach Chlor und entfärbt sich bei gelindem Erwärmen unter Hinterlassung von reinem Manganchlorür.

Manganhyperchlorid $MnCl_4$ ist in der dunkelbraunen Flüssigkeit anzunehmen, welche sich beim Auflösen des Braunsteins in kalter Salzsäure bildet (s. § 230a). Es zersetzt sich mit gleicher Leichtigkeit wie das Chlorid.

Schwefelsaures Manganoxydul SO_4Mn (*Manganvitriol*). Man erhält es durch Auflösen des kohlensauren Salzes in verdünnter Schwefelsäure, oder auch indem man Braunstein mit concentrirter Säure zum Sieden erhitzt. Das im letzteren Fall unter Sauerstoffentwicklung (§ 105[3]) sich bildende Salz ist meist eisenhaltig. Durch schwaches Glühen lässt sich jedoch das beigemengte Eisensulfat zerstören und in unlösliches Eisenoxyd überführen, von welchem das beständigere Mangansulfat durch Auslaugen mit Wasser zu trennen ist. — Das im wasserfreien Zustand farblose Salz krystallisirt aus wässriger Lösung in rosenrothen Krystallen, welche, unter 15° C ausgeschieden, in Form und Zusammensetzung dem Eisenvitriol entsprechen. ($SO_4Mn + 7H_2O$). In höheren Temperaturen krystallisirt es mit nur $5H_2O$.

Schwefelsaures Manganoxyd $(SO_4)_3Mn_2$ bildet sich, wenn man Manganhydroxyd (oder das Hyperoxydhydrat) mit concentrirter Schwefelsäure ohne Erwärmung zusammenbringt. Die dunkelgrüne Verbindung gibt mit Wasser eine kirschrothe Lösung, die sich indess sehr leicht zersetzt und Manganhydroxyd abscheidet. Das trockne Salz gibt in der Hitze: schwefelsaures Manganoxydul, Schwefelsäureanhydrid und freien Sauerstoff. — Etwas grössere Beständigkeit gewinnt das Salz in seinen Doppelverbindungen mit schwefelsauren Alkalien, den Mangan-Alaunen (§ 711):

Schwefelsaures Manganoxyd-Kalium (*Mangan-Kalialaun*) z. B. krystallisirt aus den gemischten Lösungen der einfachen Salze in dunkelvioletten Octaëdern von der Zusammensetzung $(SO_4)_3Mn_2, SO_4K_2 + 24H_2O$ oder kürzer $(SO_4)_2MnK + 12H_2O$.

Kohlensaures Manganoxydul CO_3Mn findet sich als Manganspath, oft in Gesellschaft des isomorphen Spatheisensteins (§ 743), sowie nicht selten in kohlensauren Wässern gelöst. Durch Vermischen einer Manganoxydulsalzlösung mit kohlensaurem Natron erhält man es als weissen Niederschlag, der beim Trocknen infolge theilweiser Oxydation bräunlich wird.

Zur Gewinnung dieses für die Darstellung anderweitiger Manganverbindungen wichtigen Salzes kann auch die unreine Manganchlorürlösung dienen, welche bei der Bereitung des Chlors abfällt. Wird nämlich diese zugleich Eisenchlorid enthaltende Flüssigkeit zunächst nur mit wenig *Soda* versetzt, so scheidet sich alles Eisen als Hydroxyd aus, und das Filtrat davon gibt mit weiterer Soda reines Mangancarbonat.

---

*) S. die § 752 mitgetheilten, hierauf bezüglichen Gleichungen.

Kieselsaures und *borsaures Mangan* entstehen als glasartige Mas wenn man Manganoxyde mit den betreffenden Säureanhydriden zusamm schmelzt. Auch entwässerter Borax (§ 615), sowie das gewöhnliche G lösen beim Schmelzen Manganverbindungen auf und färben sich durch l saures, bezw. kieselsaures Manganoxyd schön violett.

755. **Merkmale der Manganverbindungen.** Die Oxyde des Man sind meist durch ihr Verhalten zu *Salzsäure* (Chlorentwicklung!), die mangansa übermangansauren und Manganoxydsalze durch ihre lebhafte Färbung und lei Zersetzbarkeit charakterisirt. Die meistens blassroth gefärbten Manganoxyduls geben u. a. folgende Reactionen:

Schwefelwasserstoff: kein Niederschlag, da Schwefelmangan selbst in den dünntesten Säuren löslich. — *Schwefelalkalien* geben fleischrothe Fällung von fach-Schwefelmangan.

Kali- oder *Natronlauge* erzeugen einen weissen, an der Luft sofort sich b nenden Niederschlag von Manganhydroxydul. — *Ammoniak* gibt die näml Fällung, aber nur unvollständig, in sauren Lösungen gar nicht. (Mangan Eisen verhalten sich in dieser Hinsicht nach Art des Magnesiums, § 693.)

Wird eine manganhaltige Substanz mit *Borax* in der äusseren Löthrohrfla geschmolzen, so bildet sich eine schön violette Perle (§ 615). Nimmt man Borax *Soda* oder *Pottasche*, so erhält man eine undurchsichtig blaugrüne Masse mangansaurem Alkali. Die letztgenannten Reactionen lassen auch äus geringe Manganspuren noch sicher erkennen.

---

37. Chrom

$Cr = 52,2.$

756. Vorkommen: Das Chrom gehört zu den weniger verbreit Elementen und findet sich hauptsächlich in den Mineralen Chromeisenst und Rothbleierz. Ersteres ist eine Verbindung von *Chromoxyd* und *Ei oxydul* (Cr_2O_3, FeO); letzteres *chromsaures Blei* (CrO_4Pb). — Der bei wei häufigere Chromeisenstein dient als gewöhnliches Material für die Gewinn

[redacted]

757. **Chrom und Sauerstoff** geben folgende Verbindungsstufen:

CrO = *Chromoxydul;*
Cr_2O_3 = *Chromoxyd;*
Cr_3O_4 = *Chromoxyduloxyd;*
CrO_3 = *Chromtrioxyd* (*Chromsäureanhydrid*).

1) *Chromoxydul* CrO konnte seiner ausnehmend leichten Oxydirbar- **eit** halber noch nicht im reinen Zustand gewonnen werden. — Versetzt **n** eine Lösung von Chromchlorür ($CrCl_2$) mit Kalilauge, so erhält man *romhydroxydul* CrO_2H_2 als braunen Niederschlag, der aber so grosse Ver- **andtschaft** zum Sauerstoff besitzt, dass er unter Zerlegung des *Wassers* **st** augenblicklich sich höher oxydirt. Da die Neigung zu höherer Oxyda- **n** auch noch bei den Salzen dieser Basis sich wiederfindet, so sind die **romoxydulsalze** höchst unbeständig, theilweise überhaupt nicht darstellbar.

2) *Chromoxyduloxyd* Cr_3O_4 ist nur wasserhaltig bekannt, bildet sich, wenn die **ige** Verbindung auf Kosten des Wassers sich höher oxydirt und geht beim **itzen** durch weitere Sauerstoffaufnahme schnell in Chromoxyd über.

3) *Chromoxyd* Cr_2O_3 (*Chromsesquioxyd*). Diese weitaus beständigste **uerstoffverbindung** des Chroms kann auf mannigfache Weise dargestellt **rden**. Wird *Chromhydroxyd* gelinde erhitzt, so erhält man sie nach der **eichung**:

$$Cr_2O_6H_6 = 3H_2O + Cr_2O_3.$$

Erhitzt man etwas stärker, so erglüht („verglimmt") die Masse plötzlich **a** selbst, und das ursprünglich in Säuren lösliche Chromoxyd büsst nunmehr **se** Eigenschaft vollständig ein. (Es existirt demnach in zweierlei „Modifi- **ionen**".)

Ferner verbleibt Chromoxyd beim Glühen von Chromsäureanhydrid, chrom- **urem** Ammonium oder chromsaurem Quecksilber (s. u.). — In allen diesen **llen** gewinnt man es als mehr oder minder schön grünes Pulver. (Doch **n** es unter Umständen auch in kleinen, glänzend schwarzgrünen Krystallen **halten** werden, die dem natürlichen Eisen- und Aluminiumoxyd isomorph **d**.) Das geglühte Chromoxyd ist in Säuren durchaus unlöslich (s. o.). — **romoxyd** findet wichtige Anwendung zum Färben von Glas und Porzellan **kieselsaures** Chromoxyd).

Chromhydroxyd $Cr_2O_6H_6$ (*Chromoxydhydrat*) bildet sich als schmutzig **ublauer** oder blaugrüner Niederschlag, wenn man eine Chromoxydsalzlösung **i** Kali, Natron oder Ammoniak versetzt. (Kali- oder Natronlauge, im **berschuss** angewandt, lösen den Niederschlag zu einer schön grün ge- **bten** Flüssigkeit auf, aus der sich beim Erhitzen das Hydroxyd wieder **scheidet**.) In den stärkern Säuren löst sich das Chromhydroxyd leicht, unter **dung** von Chromoxydsalzen; es ist die bei weitem beständigere Basis des **roms** — übrigens aber nur eine schwache Basis, welche (ähnlich den **droxyden** von Aluminium und Eisen) mit sehr schwachen Säuren wie *lensäure* z. B. keine Salze erzeugt.

Die Löslichkeit in Alkalien spricht dafür, dass das Chromhydroxyd (starken **en** gegenüber) selbst die Rolle einer ganz schwachen Säure übernimmt, ähn- **wie** bei Aluminiumhydroxyd der Fall (§ 721).

4) ***Chromtrioxyd*** CrO_3 (*Chromsäureanhydrid*). **Dieses ausgeprägt sä** bildende Oxyd lässt sich aus chromsauren **Salzen leicht darstellen.** Ver man eine Lösung von chromsaurem Kalium (am besten des sogen. sa Salzes) mit viel concentrirter Schwefelsäure, so krystallisirt beim Erk Chromtrioxyd in langen, dunkelrothen Nadeln, welche man durch Ausbr auf einer porösen Thonplatte von anhaftender Schwefelsäure befreit. — Chromsäureanhydrid ist in Wasser äusserst leicht löslich und an der zerfliesslich. Die gelbrothe Lösung besitzt einen sauer herben Gesch und färbt die Haut intensiv gelb. Die Verbindung schmilzt beim Erwä und zerfällt, stärker erhitzt, in *Chromoxyd* und *Sauerstoff:*

$$2CrO_3 = Cr_2O_3 + 3O.$$

Sie ist ein sehr energisches Oxydationsmittel; verwandelt Eisenoxydu Eisenoxydsalze, schweflige Säure in Schwefelsäure, *Schwefelwasserst Wasser* unter Abscheidung des *Schwefels*, und wird dabei ihrerseits zu Cl oxyd (resp. Chromhydroxyd oder Chromoxydsalz) reducirt. Mit Salz entwickelt sie *Chlor* unter gleichzeitiger Bildung von *Chromchlorid*:

$$CrO_3 + 6HCl = 3H_2O + CrCl_3 + 3Cl.$$

758. Chromsäuren. Dass Chromtrioxyd ein entschieden säurebild Oxyd, geht daraus hervor, dass es mit Basen zahlreiche Salze bildet. gleich nun eine wirkliche „Chromsäure" bis jetzt noch nicht darg werden konnte (aus der wässrigen Lösung krystallisirt *Chromtrioxyd* u ändert wieder aus), so lässt doch die Zusammensetzung der betreffenden vermuthen, dass nicht nur eine, sondern 2 verschiedne Chromsäuren exis deren (hypothetische) Bildungsweise wie folgt sich erläutert:

$$CrO_3 + H_2O = CrO_4H_2$$
$$2CrO_3 + H_2O = Cr_2O_7H_2.$$

Die erste Verbindung, in ihrer Zusammensetzung der Schwefelsäure

[redacted]

bar und bildet den gewöhnlichen Ausgangspunkt der übrigen Chrom-präparate. Man gewinnt es fabrikmässig aus dem Chromeisenstein. Wird derselbe mit Pottasche und Salpeter geglüht (s. o.), so entstehen Eisenoxyd und gelbes chromsaures Kalium, welches beim Auslaugen mit Wasser in Lösung geht. Um dies schwer krystallisirende Salz in dichromsaures Kalium zu überführen, setzt man der heiss concentrirten Lösung Salpetersäure (oder Essigsäure) hinzu:

$$\underset{\text{chromsaures Kalium}}{2CrO_4K_2} + \underset{\text{Salpetersäure}}{2NO_3H} = \underset{\text{salpetersaures Kalium}}{2NO_3K} + \underset{\text{Wasser}}{H_2O} - \underset{\text{dichromsaures Kalium.}}{Cr_2O_7K_2}$$

Aus der alsbald sich rothgelb färbenden Flüssigkeit krystallisirt das dichromsaure Kalium grösstentheils aus, während die fremden Salze in Lösung verbleiben.

Anstatt den Chromeisenstein direct mit Pottasche und Salpeter zu behandeln, hat es sich als vortheilhafter erwiesen, das Mineral mit gebranntem Kalk innig zu mischen und längere Zeit an der Luft zu glühen. Es entsteht dann *chromsaures Calcium*, welches, in Wasser gelöst und mit Pottasche vermischt, sich in kohlensaures Calcium und chromsaures Kalium umsetzt. Letzteres wird dann wie oben behandelt.

Eigenschaften: Das dichromsaure Kalium bildet grosse, schön rothe Krystalle des triklinen Systems, enthält kein Krystallwasser und erfordert etwa 10 Theile Wasser von mittlerer Temperatur zum Auflösen. In mässiger Hitze schmilzt das Salz ohne Zersetzung, beim Glühen zerfällt es in gelbes *chromsaures Kalium*, *Chromoxyd* und *Sauerstoff*:

$$2Cr_2O_7K_2 = 2CrO_4K_2 + Cr_2O_3 + 3O.$$

Auch beim Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure entwickelt es Sauerstoff, mit Salzsäure Chlorgas. Das dichromsaure Kalium wirkt — namentlich bei Gegenwart freier Säuren — fast ebenso stark oxydirend wie Chromsäure(anhydrid) und wird daher vielfach als Oxydationsmittel gebraucht. Seine Hauptverwendung findet es aber in der Färberei und zur Darstellung der verschiedensten Chromverbindungen, deren einige sehr werthvolle Farbmateriale abgeben.

Chromsaures und *dichromsaures Ammonium* sind äusserlich den Kaliumsalzen ähnlich, aber dadurch bemerkenswerth, dass sie sich schon bei gelindem Erwärmen unter Feuererscheinung zersetzen. Das hinterbleibende Chromoxyd erscheint hierbei in eigenthümlich aufgeblähten, Theeblättern täuschend ähnlichen Formen. — Die Natriumsalze sind sehr leicht löslich.

Chromsaures Calcium und *Strontium* sind ebenfalls gelb und schwieriger löslich, als das Kaliumsalz. *Chromsaures Baryum* CrO_4Ba wird als fast unlöslicher Niederschlag erhalten, wenn man die Lösungen von chlorsaurem Kalium und Chlorbaryum mischt. Es ist ein schön hellgelbes Pulver und dient als Malerfarbe. — Die Chromate und Dichromate der schweren Metalle sind meistens in Wasser unlöslich, so z. B. die als „Chromgelb" vielfach benutzten Salze des *Bleies* (s. dieses Metall).

Ueberchromsäure. — Versetzt man die Lösung eines chromsauren Salzes mit *Wasserstoffhyperoxyd*, so entsteht eine tiefblaue Färbung, welche vermuthlich einer der Uebermangansäure entsprechenden) „*Ueberchromsäure*" angehört, die indess noch nicht näher bekannt ist. Das Verhalten ist wichtig für den Nachweis des Wasserstoffhyperoxyds (§ 150).

759. Chrom und Schwefel besitzen nur wenig Verwandtschaft. Gegen Schwefelammonium verhalten sich die Chromoxydsalze ganz ähnlich den Thonerde-

salzen (§ 700); der dadurch bewirkte Niederschlag besteht nicht aus Schwefelchr sondern aus Chromhydroxyd. — *Chromsulfid* Cr_2S_3 entsteht, wenn man Schwe wasserstoff (oder besser Schwefelkohlenstoffdampf) über glühendes Chrom leitet. An der Luft erhitzt, verbrennt es zu Schwefeldioxyd und Chromoxyd.

Chromsalze.

760. Dieselben leiten sich theils vom Chromoxyd, theils vom Chromox ab und entsprechen in ihrer Zusammensetzung den Salzen von Eisen Mangan. Das Chrom besitzt jedoch eine vorherrschende Neigung Oxyds zu bilden; die Oxydulsalze gehören ihrer ausnehmend leichten Oxydirba halber zu den unbeständigsten Verbindungen, und es sind deren überh nur wenige darstellbar.

Chromchlorid Cr_2Cl_6. Chromhydroxyd löst sich in Salzsäure zu schön grünen Flüssigkeit, welche beim Verdunsten in gewöhnlicher Tem tur grüne Krystalle von wasserhaltigem Chromchlorid ($Cr_2Cl_6 + 12H_2O$ setzt. Beim Erhitzen gibt die Verbindung Chlorwasserstoff aus und hi lässt zuletzt reines Chromoxyd, zeigt also ein dem wässrigen Chloralumi § 703) ähnliches Verhalten. — Das wasserfreie Chromchlorid erhält am besten (nach Art der Aluminiumverbindung), indem man ein Gem von Chromoxyd und Kohle im Chlorstrom erhitzt. Es sublimirt in we Krystallblättchen von prächtig pfirsichblüthrother Farbe, wird von ka Wasser gar nicht, von kochendem nur sehr langsam gelöst. Bemerkens ist, dass die Anwesenheit einer Spur *Chromchlorür* sofortige Lösung bew (Die Lösung ist grün und stimmt mit der wie oben erhaltenen ganz übe

Chromchlorür $CrCl_2$ bildet sich, wenn man über wasserfreies Chromchlo gelinder Hitze Wasserstoff leitet: $Cr_2Cl_6 + 2H = 2CrCl_2 + 2HCl$. — I ein weisses krystallinisches Pulver, in Wasser mit blauer Farbe leicht lö Die Lösung absorbirt sehr begierig Sauerstoff und färbt sich allmählig unter Bildung von (basischem) Chromchlorid.

Chromoxychlorid CrO_2Cl_2 (*Chlorchromsäureanhydrid*). Diese eigenthüm Substanz entsteht, wenn man ein inniges Gemisch von dichromsaurem Kalium

[redacted]

Schwefelsaures Chromoxydkalium (*Kali-Chromalaun*) $(SO_4)_3Cr_2, SO_4K_2 + \ldots H_2O$ kann durch Vermischen der betreffenden Salze dargestellt werden. Ein-…cher aber dient hierzu das dichromsaure Kalium. Mit concentrirter Schwefel-…ure erhitzt, zersetzt sich dasselbe unter Sauerstoffabgabe (§ 758), nach …r Gleichung:

$$Cr_2O_7K_2 + 4SO_4H_2 = (SO_4)_3Cr_2, SO_4K_2 + 4H_2O + 3O$$

…chromsaur. Kalium — Schwefelsäure — schwefelsaur. Chromoxydkalium — Wasser — Sauerstoff.

…r grüne Rückstand, in Wasser gelöst, gibt nach einiger Zeit Krystalle von …romalaun.

Noch rascher erfolgt die Reduction des dichromsauren Kaliums zu Chromalaun, …nn man seiner mit Schwefelsäure versetzten Lösung leicht oxydirbare Substanzen: …e *schweflige Säure*, *Alkohol* etc. hinzufügt und gelinde erwärmt.

Die heiss bereitete Lösung von Chromalaun ist allemal grün, wird in …r Kälte nach längerem Stehen violett und gibt dann erst Krystalle des …zes. Diese besitzen die allen Alaunen gemeinsame octaëdrische Form, …e prachtvoll dunkelviolette Farbe und erreichen oft sehr ansehnliche Grösse. Aehnliches gilt von dem *Ammoniak-Chromalaun*.

Borsaures und *Kieselsaures Chromoxyd* bilden sich, wenn man Chrom-…yd mit Borax — oder aber gewöhnlichem Glas u. s. w. zusammenschmelzt …d ertheilen den betreffenden Massen eine schön smaragdgrüne Färbung. … beruht hierauf die Anwendung des Chromoxyds zur Herstellung farbigen …ses und Porzellans.

761. Merkmale der Chromverbindungen. Die Chromverbindungen sind … der Regel schon an ihrer lebhaften Färbung erkennbar. Für die chromsauren …e ist die leichte Reducirbarkeit, für die Oxydulsalze des Chroms ihre leichte …dirbarkeit charakteristisch. Die Chromoxydsalze zeigen eine grüne und eine …tte Modification; sie geben nicht allein mit *Kali*, *Natron*, *Ammoniak* sondern …h mit *kohlensauren Alkalien* und *Schwefelalkalimetallen* graugrüne Niederschläge … Chromhydroxyd (§§ 757[a]; 759).

Sehr kleine Mengen von Chrom lassen sich (in Mineralien z. B.) noch da-…ch erkennen, dass man die zu prüfende Substanz vor dem Löthrohr mit Borax, …r mit Salpeter zusammenschmelzt. Im ersteren Falle entsteht ein smaragd-…nes Glas von borsaurem Chromoxyd, im andern intensiv gelbes chromsaures …lium.

---

38. Uran

$U = 120.$

762. Dieses den vorstehenden sich nähernde, jedoch seltnere Element …det sich hauptsächlich als *Uranoxyduloxyd* unter den mineralogischen Namen …ranpecherz oder Pechblende. — Das Metall selbst (welches niemals …diegen vorkommt) wird auf ganz ähnliche Weise wie Chrom erhalten und …sitzt ähnliche physikalische und chemische Eigenschaften, aber das auf-…llend hohe spec. Gew. 18,4.

Seine 3 **Oxyde** entsprechen den niederen Oxydationsstufen der letztge-…nnten Metalle.

1) *Uranoxydul* UO ist schwarz und entsteht beim Glühen der übrigen Oxyde … Wasserstoffgas. — *Uranhydroxydul* UO_2H_2 wird aus Uranchlorür durch Fällung

mit Natronlauge als brauner Niederschlag erhalten. — Es ist die Basis der Ura oxydulsalze.

2) *Uranoxyd* U_2O_3 bleibt bei schwachem Glühen des salpetersauren Salzes a hellgelbes Pulver zurück. — *Uranhydroxyd*: Das normale (dem des Eisens etc. en sprechende) Hydroxyd $U_2O_6H_6$ ist noch nicht dargestellt worden. Ein Hydroxy $U_2O_5H_4$ (d. i. $U_2O_6H_6$ minus H_2O oder $U_2O_3 + 2H_2O$) bildet sich, wenn m salpetersaures Uranoxyd nur ganz gelinde erhitzt und den Rückstand mit Wass auswäscht (wodurch ein anfangs entstandenes „basisches" Salz in sich lösend Nitrat und unlösliches Hydroxyd zersetzt wird).

Das *Uranhydroxyd* verhält sich starken Säuren gegenüber als Basi und bildet mit solchen die Uranoxydsalze. Starken Basen gegenüber übe nimmt es dagegen die Rolle einer entschiednen Säure und wird daher au „*Uransäure*" genannt. Aus Uranoxydsalzen wird desshalb durch Kali, Natro Ammoniak u. s. w. nicht reines Hydroxyd ausgefällt, sondern die genannt Basen gehen in die Niederschläge mit ein, indem sich unlösliche „uransau Alkalien" erzeugen.

3) *Uranoxyduloxyd* U_3O_4 ist in dem Uranpecherz enthalten und entsteh wenn das Oxydul oder das Oxyd an der Luft stark geglüht wird; im erste Falle durch Oxydation, im zweiten unter Entwicklung von Sauerstoff. Es be sitzt schwarzgrüne Farbe und geht im Handel unter dem Namen „grün Uranoxyd". Es bildet keine eignen Salze, sondern verhält sich gleich ein Gemenge von Oxydul und Oxyd.

763. Uransalze. — Die Oxydulsalze z. B. *Uranchlorür* UCl_2, *schwefels Uranoxydul* SO_4U u. s. w. werden durch Auflösen des Oxyduls oder Hydroxyd in der betreffenden Säure erhalten, besitzen eine dunkelgrüne Farbe und geh beim Erhitzen mit Salpetersäure oder anderweitigen oxydirenden Substanzen i Oxydsalze über.

Die Uranoxydsalze sind schön hellgelb gefärbt, zeigen aber im krystal sirten Zustand zugleich ein grünliches Farbenspiel (Dichroismus). Durch red cirende Substanzen (Schwefelwasserstoff u. a.) werden sie in Oxydulsalze umg wandelt. — Auffallenderweise sind normale*) Uranoxydsalze gar nicht bekan sondern nur sogen. „basische", d. h. Verbindungen, welche man als aus normale Salz plus Hydroxyd bestehend ansehen kann.

Kobalt und Nickel.

764. Diese Elemente, die man wegen ihres sehr übereinstimmenden Verens nicht unpassend als „Zwillingsmetalle" bezeichnet hat, kommen auch er Natur stets gemeinschaftlich vor. Beide finden sich in kleiner Menge geen im Meteoreisen, hauptsächlich aber in Form von Arsenmetallen, oder rsen und Schwefel gleichzeitig enthaltenden Verbindungen. Von hierher rigen Mineralien erwähnen wir als die wichtigsten:

„Speiskobalt" (*Arsenkobalt*) $CoAs_2$; „Glanzkobalt" CoAsS
„Kupfernickel" (*Arsennickel*) NiAs; „Nickelglanz" NiAsS.

In Wirklichkeit besitzen die betreffenden Minerale niemals genau die gebene Zusammensetzung, sondern es findet sich in den kobalthaltigen etwas Nickel, in den nickelhaltigen stets etwas Kobalt, indem diese lle sich gegenseitig vertreten. Ausserdem sind darin noch kleine Mengen Kupfer, Blei, Eisen u. s. w. enthalten. Ihre sonderbaren Namen haben Minerale (und später die Metalle selbst) daher erhalten, weil die Berg-, welche in dem schön glänzenden Material vergeblich nach edlen Men suchten, sich durch einen „Kobold" geneckt glaubten und fortan das- als „Nickel" verächtlich bei Seite warfen. Es darf das nicht Wunder nen, wenn man bedenkt, dass die Abscheidung dieser Metalle aus ihren n noch heute ziemlich umständliche Operationen erfordert. Besondere ierigkeiten bereitet die Trennung der einander so ähnlichen Kobalt- Nickelverbindungen. Das metallische Kobalt wurde zuerst von Brandt 3), das Nickel von Cronstedt (1751) in den erwähnten Erzen entdeckt.

---

39. Kobalt

(*Cobaltum*)

Co = 59.

765. Das Metall wird durch Glühen seiner Oxyde mit Kohle oder im serstoffstrom gewonnen. Es ist von röthlich weisser Farbe, schwer ielzbar, sehr dehnbar, fast so stark magnetisch wie Eisen. Spec. Gew. An der Luft und durch Wasser wenig veränderlich. Verdünnte Schwefel- und Salzsäure lösen es schwierig, Salpetersäure sehr leicht auf.

766. **Kobalt und Sauerstoff** liefern 3 Oxydationsstufen:

1) ***Kobaltoxydul*** CoO. Graugrünliches Pulver, entsteht durch gelindes en aus dem ***Kobalthydroxydul*** CoO_2H_2. Dieses wird als röthlicher Niehlag erhalten, wenn man eine heisse Kobaltoxydulsalzlösung mit Kali- versetzt. (Der in der Kälte sich bildende Niederschlag ist blau und ht aus basischem Salz.) Es ist eine ziemlich starke Basis und gibt mit en Kobaltoxydulsalze.

2) ***Kobaltoxyd*** Co_2O_3 hinterbleibt als schwarzes Pulver bei gelindem en des salpetersauren Kobaltoxyduls. — ***Kobalthydroxyd*** $Co_2O_6H_6$ ent- durch Oxydation aus *dem Hydroxydul*, wenn man dasselbe mit Chlor-

kalklösung zusammenbringt und ist ebenfalls schwarz. Das Kobalthydro ist eine sehr schwache Basis, deren Salze (ähnlich wie die entsprechen des Mangans, § 752²) nur in der Kälte Bestand haben, in der Wärme a sehr leicht in Oxydulsalze übergehen. Dies der Grund, wesshalb Kobalto und -hydroxyd beim Erwärmen mit Salzsäure Chlor entwickeln (s. Kob chlorid).

3) *Kobaltoxyduloxyd* Co_3O_4 entspricht dem **Magneteisenstein** (§ 7 und verhält sich gleich einem Gemenge von Oxydul und Oxyd.

767. Kobalt und Schwefel: *Einfach-Schwefelkobalt* CoS wird Schwefeleisen dargestellt und ist durch verdünnte Säuren nur schwierig setzbar. Aus Kobaltoxydulsalzen durch Fällung mit Schwefelammonium halten, bildet es einen schwarzen Niederschlag. — *Anderthalbfach-Schwe kobalt* Co_2S_3 kommt natürlich als Kobaltkies vor.

Kobalt und Arsen bilden das erwähnte Mineral „Speiskoba $CoAs_2$ und unter gleichzeitigem Hinzutritt von **Schwefel**: den „Gla kobalt" $CoSAs$ oder $CoAs_2,CoS_2$. — Beide Verbindungen besitzen sch Metallglanz und krystallisiren im regulären System. — Geröstet, entwic sie Dämpfe von *Arsentrioxyd*, bezw. auch *Schwefeldioxyd*, und hinterla ein unreines *Kobaltoxydul*: Zaffer genannt, welches das gewöhnliche Mate zur Darstellung der Kobaltverbindungen abgibt.

Salze des Kobalts.

768. *Kobaltchlorür* $CoCl$ wird durch Auflösen von Kobaltoxydul in S säure erhalten und gibt in Verbindung mit $6H_2O$ dunkelrosenrothe Kryst des monoklinen Systems. Beim Erwärmen geht das Salz unter Verlust Krystallwassers in die wasserfreie Verbindung über, welche von schön bla Farbe ist.

[redacted]

:obaltsalze der *salpetrigen* Säure scheinen für sich nicht darstellbar, wohl cennt man eine interessante Doppelverbindung: *Salpetrigsaures Kobaltoxyd-* bildet sich als schön gelb gefärbter, fast unlöslicher Niederschlag, wenn lie Lösung irgend eines Kobaltsalzes mit salpetrigsaurem Kalium und Essig- versetzt. — Da das sonst so ähnliche *Nickel* eine derartige Verbindung nicht it, so gewährt dies Verhalten ein sicheres Mittel zur Unterscheidung und ung.

ohlensaures Kobaltoxydul. Ein basisches Salz von der Zusammensetzung Co,3CoO$_2$H$_2$ + H$_2$O fällt als rosenrother Niederschlag, wenn man die Lösung Kobaltoxydulsalzes mit Soda vermischt.

Kieselsaures Kobaltoxydul. Schmelzendes Glas löst Kobaltverbindungen nd färbt sich damit tief dunkelblau, in Folge der Bildung von Kobalt- en. Man benutzt daher Kobaltoxydul, um Gläser, Porzellan u. s. w. blau zu färben; sodann aber dient fein zerstossenes Kobaltglas unter Namen Smalte als wichtiges, höchst dauerhaftes Farbmaterial (zum n der Wäsche, von Papier etc.). Im Grossen gewinnt man die Smalte Zusammenschmelzen gerösteter Kobalterze (des Zaffers, s. o.) mit : und Pottasche. — Unter dem hierbei entstehenden Kobaltglase sammelt m Grunde des Tiegels die sogen. „Kobaltspeise", d. i. eine metallische , welche das *Nickel* und die sonst etwa in dem Erz anwesenden Metalle, rbindung mit noch vorhandenem *Arsen* einschliesst. Sie bildet das tmaterial für die Gewinnung des Nickels.

orsaures Kobaltoxydul ist gleichfalls von schön blauer Farbe, und gründet sich die Nachweisung des Kobalts mittelst der Boraxperle.

---

40. Nickel

Ni = 58.

89. Ganz reines Nickel erhält man durch Reduction von reinem Nickel- l mittelst Wasserstoffgas oder Kohle. Es ist ein fast weisses, stark endes, sehr dehnbares Metall, besitzt das spec. Gew. 8,8, ist sehr schwer lzbar und wie Eisen und Kobalt magnetisch. Bei gewöhnlicher eratur hält es sich auch an feuchter Luft sehr gut; auf Säuren wirkt e Kobalt.

iner Anwendung des reinen Metalls, so werthvolle Eigenschaften es besitzt, steht die ziemlich schwierige und kostspielige Herstellung im . Dagegen finden nickelhaltige Legirungen, da sie sich leicht erzeugen ortrefflich verarbeiten lassen, vielfache Anwendung. Eine Legirung von ihr 2 Th. *Kupfer*, 1 Th. *Zink* und 1 Th. *Nickel* kommt in ihrer Farbe Silber nahe und dient als Neusilber oder Argentan zu mannigfachen ien. Die sogenannten Christofle-Waaren, Alfenide etc. bestehen hnlichem Material, nur dass sie noch einen dünnen Ueberzug von n Silber erhalten. Unsere Nickelmünzen enthalten 25 pCt. wirkliches l, das übrige ist Kupfer.

eräthe aus Eisen, Messing etc. werden des besseren Aussehens halber, so m Schutze vor Rost gegenwärtig oft mit einem dünnen Nickelüberzug ver- Die Vernickelung geschieht, ähnlich der später zu beschreibenden Ver- ng und Vergoldung, meist auf galvanischem Wege.

Für die erwähnten Zwecke genügt ein nicht vollkommen gereinigtes Metall, wie es als „Würfelnickel" in den Handel gebracht wird. Man erhält dasselbe, indem man aus der bei der Smaltebereitung abfallenden Kobaltspeise (s. o.) das Arsen und die fremden Metalle thunlichst beseitigt und das zunächst gewonnene Nickeloxydul mit Mehl und Wasser zusammenknetet. Aus dieser Masse werden kleine Würfel geformt, die in verschlossenen Tiegeln verkohlt und heftig geglüht das Metall in der nämlichen Form hinterlassen.

Die Verbindungen des Nickels

entsprechen nach Zusammensetzung und Eigenschaften fast durchaus denen des Kobalts.

770. *Nickeloxydul* NiO und *Nickelhydroxydul* NiO_2H_2 werden wie die betreffenden Kobaltverbindungen erhalten; letzteres ist ein hellgrüner Niederschlag und die Basis der Nickeloxydulsalze.

Nickeloxyd Ni_2O_3 und *Nickelhydroxyd* $Ni_2O_6H_6$, desgl. das Oxyduloxyd, zeigt die Farbe und Säuren gegenüber das Verhalten der Kobaltverbindungen. — Dasselbe gilt im allgemeinen auch von den *Schwefel-* und *Arsen-*Verbindungen des Nickels, sowohl was künstliche Darstellung als mineralogisches Vorkommen anlangt (§ 764).

Nickelchlorür $NiCl_2$ wird wie Kobaltchlorür dargestellt und besitzt, wie die Nickeloxydulsalze überhaupt, eine schön grasgrüne Farbe.

Schwefelsaures Nickeloxydul SO_4Ni bildet mit $7H_2O$ schön grüne Krystalle, welche mit Eisen- und Kobaltvitriol isomorph sind.

Salpetersaures, Kohlensaures Nickeloxydul unterscheiden sich von den betreffenden Kobaltsalzen äusserlich nur durch die Farbe.

Kieselsaures und *Borsaures Nickeloxydul* besitzen keine charakteristische Färbung. Werden Nickelverbindungen mit Borax in dem inneren (reducirenden) Theile der Löthrohrflamme zusammengeschmolzen, so bildet sich eine von feinzertheiltem Nickelmetall grau und undurchsichtig erscheinende Perle.

Die Oxydsalze des Nickels sind wie die des Kobalts höchst unbeständig und mehrentheils gar nicht darstellbar.

Rückblick auf die Metalle der Eisengruppe.

771. Die Metalle *Eisen, Mangan, Chrom, Uran, Kobalt* und *Nickel* zeigen

mit Aluminium zeigt sich bei einigen der erwähnten Metalle besonders deutlich in der Bildung sogen. Alaune. — Uebrigens sind bald die Oxydsalze, bald die Oxydulsalze die beständigeren. Während Eisen (ähnlich Uran) mit gleicher Leichtigkeit Oxyd- und Oxydulsalze bildet, zeigt sich eine sehr überwiegende Beständigkeit der Oxydsalze beim *Chrom*; der Oxydulsalze bei *Mangan*, *Kobalt* und *Nickel*.

Immer sind die Hydroxyde gegenüber den Hydroxydulen die schwächeren Basen und zuweilen (so bei Chrom und Uran) sogar befähigt, als schwache Säuren zu fungiren. — Von *Eisen*, *Mangan* und *Chrom* kennt man nächstdem noch sauerstoffreichere Oxyde von ausschliesslich säurebildender Natur (FeO_3; CrO_3; MnO_3; Mn_2O_7). — Charakteristisch für die gegenwärtigen Metalle ist endlich noch die Verbindungsstufe M_3O_4, welche ohne selbstständige Salze zu bilden, zwischen dem Oxydul und Oxyd in der Mitte steht und „Oxyduloxyd" genannt wird.

772. Die Schwefelverbindungen unserer Metalle werden (allerdings mit verschiedener Leichtigkeit) durch verdünnte Säuren unter Schwefelwasserstoffentwicklung zersetzt: *Schwefelwasserstoff* erzeugt desshalb in hinlänglich sauren Lösungen keinen Niederschlag.

In neutralen gewöhnlich auch nicht, weil durch Zersetzung des Salzes schon Säure frei wird (§ 345), nur sehr verdünnte Lösungen werden mitunter theilweise gefällt. — *Kobalt* und *Nickel* machen insoweit eine Ausnahme, als ihre Sulfide durch sehr schwache Säuren keine Zersetzung erfahren: sie können daher z. B. in *essigsaurer* Lösung vollständig niedergeschlagen werden. (Wichtig für Trennung von den übrigen Metallen dieser Gruppe.)

Schwefelwasserstoff, gemeinsam mit einer Basis, oder (was dasselbe besagt) *Schwefelkalium*, *Schwefelammonium* etc. bewirkt dagegen stets Fällung: der Regel nach von Schwefelmetall — ausnahmsweise (bei *Chrom*) aus dem Hydroxyde bestehend.

Schliesslich verdient noch Beachtung, dass die deutlich magnetischen Metalle (*Eisen*, *Kobalt* und *Nickel*) sich sämmtlich in dieser Gruppe zusammenfinden.

---

41. Zink

Zn = ·65.

773. Vorkommen: Dies bekannte und vielbenutzte Metall findet sich niemals gediegen; die wichtigsten Erze sind: Zinkblende (*Schwefelzink* ZnS), edler Galmei (*Zinkcarbonat* CO_3Zn) und der gewöhnliche oder Kieselgalmei (*kieselsaures Zink* SiO_4Zn_2). Wo Zinkerze überhaupt vorkommen (so namentlich in Schlesien, am Rhein, in Belgien und England), treten sie meist auch in Massen auf; übrigens aber ist das Zink keineswegs sehr verbreitet. — In den Pflanzen trifft man es nicht selten, soweit sie auf zinkhaltigem Boden gewachsen sind.

774. Zur Gewinnung des Zinks pflegt man die Erze vorher zu rösten, um sie möglichst in *Zinkoxyd* umzuwandeln, das durch Erhitzen mit *Kohle* zu Metall reducirbar ist. Da bei der hierzu erforderlichen Temperatur das Zink sich verflüchtigt, so erhitzt man das mit Kohlenpulver gemengte

Oxyd in thönernen Destillirapparaten. Das Metall wird in geeignet(lagen gesammelt, von mitgerissenem Flugstaub, beigemengtem Oxyd durch Umschmelzen befreit und in Platten gegossen.

Das käufliche Zink ist niemals ganz rein, sondern enthält meist etw Kupfer, Eisen, Cadmium und auch wohl Spuren noch anderer Metalle, w der Hitze mit übergingen. Stets findet sich darin *Arsen*, nicht selten auch A Durch wiederholte Destillation lassen sich diese Beimengungen zum Theil beseitigen, wenn man in der Weise verfährt, dass die zuerst und übergehenden Antheile gesondert aufgefangen werden. Erstere enthal vorzugsweise flüchtige Cadmium und Arsen, letztere die weniger als Zink fl Metalle. — Vollkommen reines Zink, das nur für chemische Zwecke g wird, erhält man aus künstlich bereitetem Zinkoxyd durch Destillation mi

775. Eigenschaften, Anwendung: Das Zink besitzt die b bläulichweisse Farbe und auf frischer Oberfläche einen schönen Met: Das spec. Gew. schwankt (je nachdem, ob gegossen oder gewalzt) z 6,8 und 7,3. Das gegossene Zink ist spröde, zerspringt unter dem] und zeigt grossblättrig krystallinischen Bruch. Bei 200° und dari die Sprödigkeit des Metalles so gross, dass man es im Mörser zu zerstossen kann. Soll das Zink zu Blech oder Draht verarbeitet wer kann dies nur geschehen, indem man es auf 100—150° erhitzt, bei Temperaturen es sehr geschmeidig und dehnbar ist. Es schmilzt geg und beginnt bei Rothgluth zu destilliren.

Schon bei gewöhnlicher Temperatur wird die Oberfläche des Zin bald matt; da aber die dies bewirkende dünne und dichte Oxydschi(Metalle fest anhaftet, so bleibt dasselbe vor einer durchgreifenden Ein der atmosphärischen Einflüsse geschützt. Daher eignet sich Zink : kleidung von Dächern, zu Rinnen, Wasserbehältern u. s. w. weit bes das bald durch und durch verrostende Eisen. Eiserne Geräthe, Dr werden jetzt häufig mit Zink überzogen, um das Eisen dieser schü Wirkung theilhaftig zu machen. — Als ein leicht schmelzbares

[redacted]

kräftige elektrische Ströme zu erzeugen. (Daher Verwendung zu galvanischen Batterieen.)

Die Neigung des Zinks Salze zu bilden, ist so bedeutend, dass es die Salze vieler anderer Metalle (z. B. von Blei, Kupfer, Cadmium, Quecksilber, Silber) zu zersetzen vermag und das betreffende Metall daraus abscheidet. — Heisse alkalische Flüssigkeiten, namentlich *Kali-* und *Natronlauge* lösen das Zink ebenfalls unter Entwicklung von *Wasserstoff* (was sich durch den eigenthümlichen Doppelcharakter seines Hydroxydes erklärt, s. u.).

Da die meisten Zinkverbindungen **giftig** sind, so sollten Zinkgeschirre zur Aufbewahrung von Lebensmitteln u. dergl. niemals benutzt werden.

Verbindungen des Zinks.

777. Zink und Sauerstoff. — Man kennt nur ein *Zinkoxyd* ZnO, darstellbar durch Verbrennen des Zinks an der Luft oder, wenn es ganz rein sein soll: durch Glühen des Zinkhydroxyds, des salpetersauren oder kohlensauren Salzes. Es ist ein weisses, lockeres Pulver, das in der Hitze vorübergehend gelb wird. Unschmelzbar und auch in der heftigsten Hitze nur sehr wenig flüchtig. Mit Kohle oder Wasserstoff gibt es in starker Hitze Dämpfe von metallischem Zink. Es ist in Wasser nicht, in den meisten Säuren dagegen leicht löslich. — Man benutzt es zur Darstellung gewisser Zinksalze, zu medicinischen Zwecken, hauptsächlich aber als weisse Farbe. Das **Zinkweiss**, welches an Schönheit dem Bleiweiss (s. d.) nahe kommt, an Dauer aber es weit übertrifft, wird meist durch Verbrennen von Zinkdämpfen hergestellt.

Zinkhydroxyd ZnO_2H_2 wird als weisser, amorpher Niederschlag erhalten, wenn man die Lösung eines Zinksalzes mit Kalilauge, Natronlauge oder Ammoniak versetzt (wobei indess ein Ueberschuss des Fällungsmittels vermieden werden muss):

$$\underset{\textit{Schwefelsaures Zink}}{SO_4Zn} + \underset{\textit{Kaliumhydroxyd}}{2KOH} = \underset{\textit{schwefelsaures Kalium}}{SO_4K_2} + \underset{\textit{Zinkhydroxyd.}}{ZnO_2H_2}$$

Es bildet, als deutliche **Basis**, mit Säuren Zinksalze:

$$\underset{\textit{Zinkhydroxyd}}{ZnO_2H_2} + \underset{\textit{Schwefelsäure}}{SO_4H_2} = \underset{\textit{schwefelsaures Zink}}{SO_4Zn} + \underset{\textit{Wasser;}}{2H_2O}$$

ist aber auch löslich in alkalischen Flüssigkeiten, indem es starken Basen gegenüber die Rolle der **Säure** übernimmt:

$$\underset{\textit{Zinkhydroxyd}}{ZnO_2H_2} + \underset{\textit{Kaliumhydroxyd}}{2KOH} = \underset{\textit{„zinksaures Kalium"}}{ZnO_2K_2} + \underset{\textit{Wasser.}}{2H_2O}$$

In diesem Doppelcharakter seines Hydroxydes erinnert das Zink an das Verhalten des Aluminiums und einiger anderer Metalle.

778. Zink und Schwefel geben das dem Zinkoxyd entsprechende *Schwefelzink* ZnS (*Zinksulfid*). Es lässt sich durch Zusammenschmelzen der Elemente nur schwierig, leichter durch Erhitzen von Zinkoxyd mit Schwefel erhalten und bildet ein gelbweisses, in sehr starker Hitze schmelzbares Pulver. Als rein weissen Niederschlag gewinnt man es durch Fällung von Zinksalzlösung mit Schwefelammonium. — Das natürliche Schwefelzink,

die Zinkblende erscheint durch fremdartige Beimengungen meist me minder dunkel gefärbt und findet sich oft schön krystallisirt.

Das Schwefelzink ist in Wasser unlöslich, durch verdünnte Säur es unter Schwefelwasserstoffentwicklung zersetzt, aber viel schwierig Schwefeleisen.

779. Zinksalze. Das Zink gibt mit Säuren nur 1 Reihe von welche sich von dem Zinkoxyd ableiten und schlechthin Zinksalze werden. Sie entstehen auch durch directe Einwirkung des Metal Säuren. Das Zink verhält sich als 2werthiges Element und erinnert in Verbindungen vielfach an Magnesium.

Chlorzink, Zinkchlorid $ZnCl_2$ bildet sich beim Auflösen von Zinl Zinkoxyd, Zinkhydroxyd, kohlensaur. Zink, Schwefelzink) in Chlorwass säure und scheidet sich aus der stark concentrirten Lösung in fa Octaëdern der Zusammensetzung $ZnCl_2 + H_2O$ ab. Beim Erhitz wasserhaltigen Salzes bleibt nicht reines Chlorzink, sondern ein basisches (oxydhaltiges) Zinkchlorid zurück, indem ein Theil des Chl Chlorwasserstoff fortgeht*). — Die wasserfreie Verbindung wird a fachsten erhalten, indem man metallisches Zink in Chlorgas erhitzt; eine weissgraue, durchscheinende Masse, welche gegen 100° schmilzt der Glühhitze ohne Zersetzung destillirt werden kann. — Chlorzink i zerfliesslich, in Wasser äusserst leicht löslich, wirkt stark ätzend und Seine Lösung dient in der Färberei, zum Conserviren des Holzes medicinisch-anatomischen Zwecken.

Basische Chloride oder Oxychloride des Zinks von wechselnd sammensetzung bilden sich in der oben angegebenen Weise; sowie auc man Zinkoxyd mit Chlorzinklösung befeuchtet. In letzterem Falle entste knetbare Masse, welche in kurzer Zeit hart und in Wasser unlöslich wird als Zahnkitt Verwendung findet.

[redacted]

lensaures Zink. Das normale Salz CO_3Zn bildet als edler Galmei reinsten Varietäten auch Zinkspath genannt) eins der vorzüglichkerze. Künstlich erhält man es ganz in der Weise wie kohlensaures um (§ 690).

lensaure Alkalien fällen aus der Lösung von Zinksalzen, indem Kohlenrei wird, einen weissen Niederschlag von basischem Salz, dessen etwas de Zusammensetzung meistens der Formel $CO_3Zn, 2ZnO_2H_2$ sich nähert. ensaures Zink wird zur Darstellung anderer Zinkverbindungen häufig

selsaures Zink von der Zusammensetzung SiO_4Zn_2 bildet den gechen Galmei (Kieselgalmei, Kieselzinkerz).

). **Merkmale der Zinkverbindungen.** Sie sind im reinen Zustand ler farblos und in vielen Stücken denen des Magnesiums ähnlich. In Hinsicht erinnern sie auch an die Oxydulverbindungen der „Eisen- . Die Zinksalze geben folgende Reactionen:

wefelwasserstoff erzeugt bei Gegenwart stärkerer Säuren keine Fällung, efelzink durch verdünnte Säuren zersetzbar. *) — *Schwefelammonium* gleich weisses Schwefelzink.

i, Natron, Ammoniak scheiden weisses Zinkhydroxyd ab, im Ueberschuss lungsmittels leicht löslich. — *Kohlensaure Alkalien* geben ebenfalls Niederschläge, von basischem Zinkcarbonat herrührend.

rd Zinkoxyd mit *salpetersaurem Kobaltoxydul* befeuchtet und geglüht, t sich eine schön grüne Masse (Rinnmann's Grün, § 768).

---

42. Cadmium

Cd = 112.

. Dieses seltnere Metall findet sich meist in Gesellschaft des Zinks, in Mengen in jedem Zinkerze. Schwefelcadmium für sich bildet das seltne Greenockit. Da das Cadmium verhältnissmässig sehr leicht verdampft, es bei der Reduction der Zinkerze mit Kohle in die ersten Destillationsüber (§ 774), die daher mit Vortheil auf Cadmium verarbeitet werden. — n cadmiumhaltiges Zink in Schwefelsäure und fügt sodann überschüssiges zu, so wird das anfangs entstandne Cadmiumsulfat zersetzt:

$$SO_4Cd + Zn = SO_4Zn + Cd$$

idet sich Cadmium als metallisches Pulver aus, das man durch Umschmelzen malige Destillation reinigt.

Cadmium besitzt die Farbe des Zinns, das spec. Gew. 8,7, ist weich, d biegsam. Es schmilzt bei 315° und destillirt bei nicht viel höherer An der Luft erhitzt, verbrennt es mit braunem Rauch zu Cadmiumoxyd. wefelsäure und Salzsäure entwickelt es langsam Wasserstoffgas, sehr öst es sich in Salpetersäure. — Man benutzt das Metall zur Herstellung leicht schmelzbarer Legirungen (s. bei Wismuth).

L Seine Verbindungen zeigen mit denen des Zinks grosse Aehnlichkeit. *miumoxyd* CdO wird ganz in der Weise wie Zinkoxyd dargestellt und be- e mehr oder minder dunkel braune Farbe. Es ist weder schmelzbar noch durch Kohle leicht reducirbar. — *Cadmiumhydroxyd* CdO_2H_2 wird durch

---

*) Gegen *Essigsäure* verhält sich Schwefelzink wie die Sulfide von Kobalt kel (§ 772).

Fällung von Cadmiumsalzen mit Natronlauge oder Ammoniak als weisser schlag erhalten. Ist der Zinkverbindung sehr ähnlich, jedoch eine no schiednere Basis, indem es nur mit Säuren (nicht mit Alkalien) Salze bil selbst die Kohlensäure der Luft allmählig zu absorbiren vermag.

Cadmiumsulfid **CdS findet sich natürlich als Greenockit und ist in ver Säuren unlöslich. Aus den Lösungen der Cadmiumsalze kann daher durch S wasserstoff (selbst bei Gegenwart freier Säure) Schwefelcadmium ausgefällt Der Niederschlag ist schön gelb und wird als Malerfarbe benutzt.**

Die Cadmiumsalze sind gleich den Zinksalzen farblos und werdeı sie löslich sind, durch Behandeln des Metalls oder Oxyds, Hydroxydes etc. betreffenden Säure erhalten; die übrigen stellt man durch Fällung dar.

Chlorcadmium $CdCl_2$ bildet mit $2H_2O$ farblose Krystalle, die in de ohne weitere Zersetzung ihr Wasser verlieren. Das wasserfreie Chlorid hoher Temperatur sublimirbar. — Die sehr ähnlichen Salze: *Brom-* und *Jod* finden in der Photographie Verwendung.

Schwefelsaures Cadmium SO_4Cd krystallisirt in grossen monoklinen Pris Zusammensetzung $SO_4Cd + 4H_2O$ und wird als Arzneimittel (gegen Au gebraucht.

Kohlensaures Cadmium CO_3Cd findet sich als Beimengung des Galm wird, da es unlöslich ist, durch Fällung löslicher Cadmiumsalze mit kohle Natron (als weisser Niederschlag) erhalten.

Bemerkenswerth ist, dass ungeachtet der stärker basischen Eigen seines Hydroxydes, dass Metall durch *Zink* aus seinen Salzen verdrängt oben). Hierdurch, sowie durch das Verhalten gegen *Schwefelwasserstoff*, Cadmium- von Zinksalzen leicht unterschieden werden. — Das Cadmiun 1818 von Stromeyer und Hermann fast gleichzeitig entdeckt.

43. Indium

In = 113,4.

783. Ein sehr seltenes Metall, bis jetzt nur in einigen Zinkerzeı funden. Es geht daraus in das Zink über, und beispielsweise das Freiber weist Spuren (etwa 0,05 Procent) dieses Metalles auf. Die ziemlich umst Abscheidung kann hier nicht näher erörtert werden.

Das Indium zeichnet sich dadurch aus, dass es, an der Luft erhitzt, mit Lichte verbrennt, auch in seinen Verbindungen nichtleuchtende Flammen [redacted]

ift man letzteres oftmals verbunden mit anderweitigen Sulfiden: so des pfers, Silbers, Antimons, Arsens u. s. w. — Die Gewinnung des Metalls s den Erzen soll später erläutert werden.

Eigenschaften; Verwendung. Das Metall zeigt die bekannte „blei-aue" Farbe und auf frischer Fläche lebhaften Glanz. Unter den gewöhn-chen Metallen besitzt Blei das höchste spec. Gew. (11,4). Es ist auffallend ich und biegsam, mit dem Messer schneidbar, auf Papier abfärbend*). Bei eutender Dehnbarkeit besitzt es nur sehr geringe Festigkeit, so dass selbst n dicker Bleidraht schon bei schwacher Belastung zerreisst. Es schmilzt gen 300° und gibt beim Glühen merkliche Dämpfe.

Durch das bei Schwefel (§ 298b) angegebene Verfahren kann man, wiewohl ht ganz leicht, octaëdrische oder würfelförmige Bleikrystalle erhalten.

Während des Schmelzens an der Luft überzieht es sich mit einer farben-pielenden Haut von ***Bleioxyd*** PbO, beim Glühen oxydirt es sich rasch, ohne sch mit Flamme zu brennen. Beim Liegen an der Luft wird das Blei ar bald matt, oxydirt sich indess nur oberflächlich. Mit Wasser und Luft Berührung erfolgt die Oxydation wesentlich rascher; es bildet sich dabei eihydroxyd, von dem (in reinem Wasser) ein wenig sich auflöst. — Es kann her Wasser in bleiernen Rohrleitungen unter Umständen bleihaltig und durch gesundheitsgefährlich werden, und dies geschieht um so leichter, je iner das Wasser an sich war.

Bei gewöhnlichem Brunnen- und Quellwasser tritt jedoch dieser Uebelstand ht häufig ein; sein Gehalt an ***Kohlensäure*** und Salzen der ***Schwefelsäure*** bewirkt Entstehung entsprechender Bleiverbindungen, welche in Wasser unlöslich d, der Wandung der Röhren fest anhaften und das Metall vor weiterer Ein-kung schützen. (Sehr kohlensäurereiches Wasser vermag wiederum etwas i aufzunehmen, durch Bildung von saurem Carbonat.)

In Salpetersäure (von mittlerer Concentration) löst sich das Blei rasch f. Schwefelsäure und Salzsäure wirken nur sehr oberflächlich ein, weil hwefelsaures Blei und Chlorblei fast unlöslich sind und bald einen schützen- Ueberzug bilden. Daher die Anwendung des Metalls zu Schwefelsäure-mmern, Abdampfpfannen etc. (§ 320). — Da andrerseits auch schwächere uren (***Essig***) die Auflösung bewirken können und alsdann giftige Verbin-ngen erzeugen, so ist beim Gebrauch bleihaltiger Geschirre die grösste rsicht geboten.

Ausser den schon angedeuteten Verwendungen benutzt man das Blei für chbedeckungen, zu Wasser- und Gasleitungsröhren, zur Befestigung von sen in Stein und zu vielfachen andern Zwecken. Bleidraht gebrauchen die rtner zum Binden; dünne Bleiplatten sind zur Verpackung von Schnupf-bak u. dergl. zwar sehr bequem, aber nicht ohne Gefahr. Grosse Mengen s Metalls dienen der Darstellung von Bleipräparaten (Bleiweiss) und bei r hüttenmännischen Gewinnung von Silber und Gold. — Nicht minder wichtig nd die

785. Legirungen des Bleies. Das gewöhnliche Blei, wie es als sogen. Weichblei von den Hütten geliefert wird, enthält meist nur Spuren von

*) Man benutzt metallisches Blei, aber nur selten, zu Schreibstiften; die ge-wöhnlich sogenannten Bleistifte haben mit Blei nichts zu thun, sondern bestehen s Graphit (§ 437b).

fremden Metallen und ist daher hinsichtlich seiner Eigenschaften von ch
misch reinem Blei nicht merklich verschieden. Durch gewisse Zusä
können dieselben erheblich geändert und für mancherlei Verwendungen g
eigneter gemacht werden. Eine Legirung von 4 Th. *Blei* und 1 Th. *Antim*
Hartblei genannt, ist wesentlich widerstandsfähiger, als reines Blei, di
daher zu Buchdruckerlettern, zu Zapfenlagern an Maschinen, Hähnen
Säurebehälter etc. Ein geringer Gehalt an *Arsen* bewirkt, dass das geschm
zene Blei besser abtropft und zur Herstellung von Schrotkörnern beson
sich eignet. (Ueber die vielgebrauchten Legirungen von Blei und *Zinn* s.
diesem Metall.)

Verbindungen des Bleies.

786. Blei und Sauerstoff vereinigen sich nach den Verhältnissen:

Pb_2O	PbO	Pb_3O_4	PbO_2
Bleisuboxyd	*Bleioxyd*	*Rothes Bleioxyd*	*Bleihyperoxyd.*

1) *Bleisuboxyd* Pb_2O bildet die dünne graue Schicht, welche Blei an
Luft bekanntlich bald annimmt. Diese (indifferente) Verbindung ist schw
ganz rein zu erhalten, da sie leicht in Oxyd übergeht.

2) *Bleioxyd* PbO entsteht durch Oxydation des Bleies in der Hitze
wird in reinster Form dargestellt, indem man salpetersaures oder kohlens
Blei durch schwaches Glühen zersetzt. Man gewinnt es hierdurch als g
(in der Hitze braunroth erscheinendes) Pulver. Etwas stärker erhitzt, sch
das Oxyd und bildet dann nach dem Erkalten eine röthlichgelbe, blät
Masse. — In dieser Form findet es sich im Handel unter dem Namen B
glätte (zuweilen auch „Silberglätte" genannt, da sie bei der Gewinnung
Silbers aus silberhaltigem Blei nebenbei sich ergibt).

Das Bleioxyd unterscheidet sich von den meisten übrigen Oxyden

[redacted]

4) ***Bleihyperoxyd*** PbO_2 lässt sich in der That aus der Mennige er-en, indem man dieselbe mit verdünnter Salpetersäure zusammenbringt: rothe Farbe der Mennige weicht augenblicklich der braunen des Hyper-ls, während das Bleioxyd als salpetersaures Blei in Lösung geht. Durch waschen mit Wasser und Trocknen gewinnt man das Hyperoxyd als n braunes Pulver; welches schon in mässiger Hitze *Sauerstoff* abgibt, Salzsäure *Chlor* entwickelt und, wie alle Hyperoxyde, stark oxydirende nschaften besitzt.

Schwefel, mit *Bleihyperoxyd* zusammengerieben, entzündet sich ausnehmend t. *Schwefeldioxyd* und *Bleihyperoxyd* vereinigen sich geradauf zu *schwefel-*n *Blei*:

$$PbO_2 + SO_2 = SO_4Pb.$$

t daher Bleihyperoxyd ein gutes Absorptionsmittel für Schwefeldioxydgas. ehnlich oxydirend, wennschon in geringerem Masse, wirkt auch die Mennige.

Das Bleihyperoxyd ist nicht basisch, sondern verhält sich im Gegentheil als chwach säurebildendes Oxyd. Es kann als das Anhydrid einer zweibasischen *säure*" PbO_3H_2 betrachtet werden, welche für sich freilich nicht darstellbar Durch Auflösen von Bleihyperoxyd in warmer Kalilauge und Abdampfen sich *bleisaures Kalium* PbO_3K_2 in Krystallen gewinnen.

Sämmtliche Oxyde des Bleies sind durch Erhitzen mit *Kohle* oder in *Wasser-gas* leicht zu Metall reducirbar.

787. **Blei und Schwefel.** Genau bekannt ist nur das ***Bleisulfid*** PbS. et sich in der Natur als Bleiglanz und ist das bei weitem wichtigste Blei- Der Bleiglanz hat bleigraue Farbe, starken Metallglanz und krystallisirt ürfeln; häufiger finden sich derbe Massen. Durch Zusammenschmelzen Elemente lässt sich Schwefelblei mit allen Eigenschaften des Bleiglanzes tlich erhalten. Bleisalzlösungen geben mit Schwefelwasserstoff (auch bei senheit freier Säure) einen braunschwarzen Niederschlag von Bleisulfid. Schwefelblei wird durch verdünnte Säuren nicht zersetzt, ist in der Hitze elzbar, geht beim Rösten an der Luft (unter Entwicklung von *Schwefel-*yd) theilweise in *Bleioxyd*, zu einem andern Theil aber in *schwefelsaures* über:

$$PbS + 3O = PbO + SO_2$$
$$PbS + 4O = SO_4Pb.$$

Durch stark oxydirende Mittel, wie rauchende Salpetersäure, Wasserstoffhyper- u. a. lässt sich das Bleisulfid vollständig in schwefelsaures Blei umwandeln. i sich die schwarzgraue Farbe in Weiss umändert.

Das Schwefelblei ist ein basisches Sulfid, denn es geht mit Schwefelantimon, efelarsen u. a. säurebildenden Sulfiden Verbindungen ein, welche den Charakter Sulfosalzen besitzen. Mehrere derselben finden sich als Minerale.

Bleisalze.

788. Wie schon aus der Zusammensetzung des (vorzugsweise beständigen) xyds PbO und aus der des Bleiglanzes hervorgeht, verhält sich das 2werthig; seine normalen Salze enthalten stets 1 Atom Blei in Ver-ng von je 2 Wasserstoffatomen der Säure.

Chlorblei $PbCl_2$ findet sich in einigen seltenen Mineralien, bildet sich der Einwirkung von Salzsäure auf Bleioxyd, wird aber am leichtesten

durch Fällung gewonnen, indem man die nicht zu verdünnte Lösung salpetersaurem oder essigsaurem Blei mit Salzsäure oder Kochsalz vermi Man erhält es als weissen Niederschlag, der in kaltem Wasser nur weni heissem ziemlich reichlich sich auflöst und beim Erkalten in kleinen, glä den Nadeln krystallisirt. Die Verbindung schmilzt beim Erhitzen und er später zu einer weissen, hornähnlich durchscheinenden Masse, daher der Name Hornblei.

Chlorblei und Bleioxyd treten (in mehreren Verhältnissen) zu „basis oder Oxychloriden zusammen. Eine schön gefärbte Verbindung der Art sogen. Casselergelb wird durch Erhitzen von *Bleioxyd* mit *Salmiak* bereitet

Jodblei PbJ_2 erhält man durch Vermischen einer Bleisalzlösung mit Jodk als hochgelben Niederschlag; es löst sich in siedendem Wasser auf und kryst beim Erkalten in prächtig goldglänzenden Blättchen.

Salpetersaures Blei $(NO_3)_2Pb$ wird durch Auflösen des Metalls, O oder kohlensauren Salzes in Salpetersäure dargestellt und krystallisirt Wasser in farblosen oder weissen Krystallen des regulären Systems (isoı mit salpetersaurem Baryum und Strontium). Es löst sich in Wasser l in Salpetersäure aber sehr wenig, und daher kommt es, dass ganz concen Säure das Metall nur unmerklich angreift. Beim Erhitzen schmilzt da gibt sodann Sauerstoff und rothe Dämpfe von Stickstoffperoxyd (§ 198 hinterlässt reines Bleioxyd. Auf glühenden Kohlen verpufft es unter H lassung kleiner Kügelchen von metallischem Blei. Als eines der wenige lichen Bleisalze findet der Bleisalpeter in der Technik mehrfache Anwendu Noch häufiger aber benutzt man das wohlfeiler zu beschaffende

789. *Essigsaure Blei,* den sogen. Bleizucker. Die in der organ Chemie näher abzuhandelnde *Essigsäure* $(C_2H_4O_2)$ greift bei Zutritt de metallisches Blei stark an und erzeugt damit ein gut krystallisirendes salz, dem man seines süsslichen Geschmacks halber den obigen Namen ge hat. Einstweilen mag nur bemerkt sein, dass der Bleizucker fast in

[redacted]

Flüssigkeiten in seiner Zusammensetzung etwas wechselt. — Ein basisches von ähnlichen Eigenschaften, meistens der Formel $PbO_2H_2, 2CO_3Pb$ entchend, bildet das unter dem Namen **Bleiweiss** bekannte Farbmaterial.

Die Fabrikation des Bleiweiss im Grossen geschieht nach verschiedenen hoden, deren Princip aber in allen Fällen das nämliche ist.

a) Nach dem älteren, sogen. holländischen Verfahren werden aufgerollte platten in grosse irdene Töpfe gestellt, die auf ihrem Boden etwas Essigsäure inären Essig, saures Bier oder dergl.) enthalten. Die Töpfe bleiben, mit einer platte lose bedeckt und mit Pferdemist umgeben, längere Zeit sich selbst überen. Der sich zersetzende Mist wirkt hierbei gleichzeitig als Quelle von Wärme *Kohlensäure*. Der in den Töpfen verdampfende Essig greift unter Mitwirkung atmosphärischen Luft das metallische Blei an und bildet *basisch essigsaures Blei*, ches unter dem Einfluss der Kohlensäure in *basisch kohlensaures* Salz übergeht. — ald sich eine genügende Schicht Bleiweiss gebildet hat, entfernt man dieselbe h Abklopfen und wiederholt die Operation mit den nämlichen Platten bis sie ständig zerfressen sind. Diese Methode liefert zwar ein sehr schönes (gut kendes") Bleiweiss, wird aber ihrer Umständlichkeit halber jetzt meist durch folgende ersetzt.

b) Nach dem sogen. französischen Verfahren bereitet man, durch Zumenbringen von Bleiglätte (§ 786[2]) und Essig, zunächst eine Lösung von *ch essigsaurem Blei* und zersetzt sodann diese Flüssigkeit durch eingeleitete *lensäure*: es bildet sich ein Niederschlag von *basisch kohlensaurem Blei* oder Bleis und die überstehende Flüssigkeit enthält *normales essigsaures Blei* (Bleier). Letztere ist daher von neuem befähigt, Bleioxyd aufzulösen; das so ltene basisch essigsaure Salz kann wiederum durch Kohlensäure zerlegt len u. s. w. fort. Man gewinnt mithin, bei verhältnissmässig kleinem Aufwand Essigsäure, bedeutende Mengen von Bleiweiss. —

Das Bleiweiss wird von keiner anderen weissen Farbe an Schönheit und Deckt übertroffen, hat aber den Nachtheil, giftig zu sein und sich an schwefelerstoffhaltiger Luft rasch zu schwärzen. (Es wird daher gegenwärtig oft h das beständigere und minder gefährliche Zinkweiss ersetzt, § 777.) — Die äreren Bleiweisssorten werden übrigens häufig mit gemahlenem Gyps, Schwerh oder auch mit schwefelsaurem Blei vermischt resp. verfälscht.

791. ***Schwefelsaures Blei*** SO_4Pb findet sich in der Natur schön krystallials **Bleivitriol**, bildet sich durch Einwirkung von Schwefelsäure auf oxyd oder Bleihydroxyd und wird aus löslichen Bleisalzen auf Zusatz von wefelsäure als weisser Niederschlag erhalten. Man gewinnt es häufig Nebenprodukt. In den Färbereien z. B. vermischt man, um essigsaure nerde (§ 699) darzustellen, schwefelsaures Aluminium mit Bleizuckerng und erhält dadurch schwefelsaures Blei als Niederschlag, essigsaures minium als Auflösung. — Das schwefelsaure Blei ist in Wasser und verter Schwefelsäure beinahe vollkommen unlöslich, merklich löslich dan in concentrirter Schwefelsäure. (Die in Bleipfannen abgedampfte wefelsäure des Handels ist daher stets etwas bleihaltig und trübt sich Verdünnen mit Wasser durch Abscheidung des schwefelsauren Bleis.) Farbe ist diese Verbindung weniger geeignet, da sie weit schlechter kt", als Bleiweiss.

Chromsaures Blei CrO_4Pb bildet als **Rothbleierz** schön gelbrothe talle. Wird eine Bleisalzlösung mit chromsaurem oder dichromsaurem

Kalium versetzt, so scheidet sich die neue Verbindung als schön gel Niederschlag aus, der getrocknet die unter dem Namen **Chromgelb** beka Farbe abgibt. — Durch Schmelzen mit Salpeter entsteht aus dem Chr gelb (unter Bildung von chromsaurem Kalium) eine basische Verbind CrO_4Pb, PbO von schön rother Farbe, welche als **Chromroth** benutzt w

Durch Vermischen von Chromgelb und Berlinerblau erhält man grüne menge, die als „**grüner Zinnober**" im Handel vorkommen.

Kieselsaures Blei. Bleioxyd und Kieselsäure(anhydrid) lassen sich sehr verschiedenen Verhältnissen zusammenschmelzen; die hierdurch stehenden glasartigen Massen sind farblos, leicht schmelzbar und durch hohes Lichtbrechungsvermögen ausgezeichnet. Kieselsaures Blei bildet wesentlichen Bestandtheil des zu optischen Zwecken benutzten sogen. Fl glases, auch findet es zur Herstellung von Glasuren, in der Porze malerei u. s. w. Verwendung. — Aehnliches gilt von *borsaurem Blei.*

Merkmale der Bleiverbindungen.

792. Die Salze des Bleies sind mehrentheils farblos, die löslichen bes einen süssen Geschmack und verhalten sich gegen die gebräuchlich Reagentien folgendermassen:

Schwefelsäure (u. schwefelsaure Salze) erzeugen einen weissen Ni schlag von schwefelsaurem Blei, der in verdünnten Säuren fast unlöslich — *Salzsäure* oder lösliche Chloride geben einen ähnlichen Niederschlag Chlorblei, aber nur in nicht allzu verdünnter Lösung. *Chromsaures Ka* bewirkt gelben Niederschlag von Chromgelb. *Kali* oder *Natron* sch weisses Bleihydroxyd ab, das im Ueberschuss des Fällungsmittels sich w auflöst. — *Kohlensaure Alkalien* fällen basisch kohlensaures Blei als wei nicht wieder löslichen Niederschlag.

Alle diese Niederschläge werden in Berührung mit *Schwefelwasserstoff* schw und sind dadurch von ähnlichen anderer Metalle meist leicht unterscheidbar.

Schwefelwasserstoff (und selbstverständlich auch *Schwefelammonium*

[redacted]

Metallurgische Bleigewinnung.

1. Aus seinen oxydischen Erzen, welche übrigens nur sparsam vertreten st sich das Metall ohne weiteres gewinnen, indem man sie (in geeigneten ðfen) mit Kohle erhitzt. — Die Verarbeitung des bei weitem häufigsten s, des Bleiglanzes (PbS), geschieht hauptsächlich nach 2 Methoden.

Bei der sogen. Niederschlagarbeit wird der Bleiglanz mit metallischem lten Abfällen etc.) zusammen geschmolzen, wobei sich metallisches Blei ner Schlacke von *Schwefeleisen* ansammelt:

$$PbS + Fe = FeS + Pb.$$

Nach dem anderen Verfahren, der sogen. Röstarbeit wird der Bleiglanz in Flammöfen geröstet und dadurch in ein Gemenge von Bleioxyd und saurem Blei (§ 787) umgewandelt. Wird dieses mit der richtig bemessenen t von frischem Bleiglanz bei verstärkter Hitze zusammengeschmolzen, so r Schwefel mit allem Sauerstoff zu Schwefeldioxyd zusammen und es ver-usschliesslich metallisches Blei. Es geben nämlich:

PbS	+	$2PbO$	=	SO_2	+	$3Pb$
Schwefelblei		*Bleioxyd*		*Schwefeldioxyd*		*Blei*
PbS	+	SO_4Pb	=	$2SO_2$	+	$2Pb$
Schwefelblei		*schwefelsaur. Blei*		*Schwefeldioxyd*		*Blei.*

zunächst gewonnene Produkt, Werkblei genannt, ist noch nicht d rein, sondern mehr oder minder reich an fremden Metallen, welche der z enthielt und worunter sich meist etwas *Silber* befindet. — Um dieses lle Metall nutzbar zu machen und zugleich ein reineres Blei zu gewinnen, man sich einer Operation, welche das Abtreiben genannt wird. Man n eigenen Flammöfen, Treibheerden das Werkblei zum Schmelzen und ine Oberfläche dem Luftstrom eines starken Gebläses aus. Das hat eine Oxydation zur Folge, und zwar verbrennen schon mit den ersten Antheilen es die fremden Metalle fast vollständig, mit alleiniger Ausnahme des *Silbers*, als „edles" Metall in der Hitze ganz unverändert bleibt. Wird daher die ene Oxydschicht, welche nichts anders ist als eine durch fremde Oxyde runreinigte Bleiglätte (§ 786[2]), im richtigen Zeitpunkt beseitigt, so ist das rige Blei, abgesehen von seinem Silbergehalt, fast vollkommen rein. — tzt die Operation weiter fortgesetzt bis auch das Blei vollständig oxydirt hat man als schliessliche Produkte: metallisches Silber und (fast reines) l, aus welchem durch Zusammenschmelzen mit Kohle sehr reines Blei Weichblei) leicht zu erhalten ist.

das bei der Hitze des Treibheerdes schmelzende, die Oberfläche des bedeckende Bleioxyd die Wirkung des Gebläses bald hemmen würde, so r Sorge getragen, dass die Glätte, in dem Masse sie sich bildet, durch eine g des Ofens abfliesst. Die letzten Reste derselben werden durch die poröse es Ofens aufgesogen, und es zeigt sich in diesem Momente die schöne ung des „Silberblicks" (s. Silber).

---

46. Thallium

$Tl = 204.$

5. Dies ziemlich verbreitete, aber immer nur in sehr geringer Menge vor-de Element findet sich hauptsächlich als Bestandtheil gewisser Schwefel-Beim Rösten solcher Kiese in den Schwefelsäurefabriken (§ 320) gehen

Thalliumverbindungen in den Flugstaub, sowie in den aus den Kammern sich absetzenden Schlamm mit über; und diese Materialien sind es, welche zur Entdeckung des Metalls (durch Crookes und Lamy 1861) geführt haben und noch heute zu seiner Gewinnung hauptsächlich benutzt werden.

Das Thallium erinnert, sowohl für sich als auch in vielen seiner Verbindungen, lebhaft an Blei, wogegen es sich in anderer Hinsicht entschieden den Alkalimetallen nähert. Nach Farbe, Gewicht, Weichheit und Schmelzbarkeit ist es von Blei kaum unterschieden, es oxydirt sich aber an feuchter Luft weit rascher und verbrennt beim Erhitzen mit prachtvoll grüner Flamme; das Spectrum zeigt eine sehr intensive Linie im Grün (woher der Name des Elements). In reinem Wasser bleibt das Metall unverändert; gegen Säuren verhält es sich ähnlich wie Blei, wird indess auch durch Schwefelsäure leicht angegriffen.

796. Thallium und Sauerstoff geben ein Thalliumoxydul Tl_2O und ein Oxyd Tl_2O_3; das Element kann daher bald (wie ein Alkalimetall) 1werthig, in anderen Verbindungen dagegen auch 3werthig auftreten.

Thalliumoxydul Tl_2O bildet sich bei der langsamen Oxydation des Metalls an der Luft. Es ist schwarzbraun und löst sich — was bei den Oxyden der Schwermetalle zu den Ausnahmen gehört — in Wasser leicht auf, indem es sich damit direct vereinigt zu *Thalliumhydroxydul* TlOH. Dieses ist eine sehr starke Basis, welche in ihren Eigenschaften an die wahren Alkalien erinnert, Lackmus stark bläut, ätzend wirkt und Kohlensäure aus der Luft anzieht. Die Verbindung ist in gelben Prismen krystallisirbar und gibt mit Säuren Thalliumoxydulsalze.

Thalliumoxyd Tl_2O_3 entsteht beim Verbrennen des Metalls in der Hitze, ist schwarz und in Wasser unlöslich. — *Thalliumhydroxyd* TlO_2H wird durch Zersetzung des Thalliumchlorids mittelst Kalilauge als brauner Niederschlag erhalten. Es ist gleichfalls unlöslich, eine weit schwächere Basis als das Hydroxydul und gibt mit Säuren Oxydsalze.

Thallium und Schwefel ergeben zwei correspondirende Verbindungen, die beide in Wasser unlöslich sind: *Thalliumsulfür* Tl_2S, aus den Lösungen der Oxydulsalze durch Fällung mit Schwefelammonium als braunschwarzer Niederschlag zu erhalten, wird durch Säuren zersetzt, daher das Thallium durch Schwefelwasserstoff nicht oder wenigstens nicht vollständig fällbar ist. — *Thalliumsulfid* Tl_2S_3 kann durch Zusammenerhitzen der Elemente gewonnen werden, ist schwarz und auffallend leicht schmelzbar.

797. Von **Salzen des Thalliums** seien erwähnt:

Thalliumchlorür TlCl. Es scheidet sich, ähnlich dem Chlorblei, als weisser Niederschlag ab, wenn man die Lösung eines Thalliumoxydulsalzes mit Salzsäure versetzt. Ist in Wasser nur sehr wenig löslich und gibt mit Platinchlorid eine unlösliche Doppelverbindung $PtCl_4,2TlCl$, welche dem *Kaliumplatinchlorid* (§ 538) völlig entspricht. — *Thalliumchlorid* $TlCl_3$ entsteht aus metallischem Thallium oder aus Thalliumchlorür durch Behandlung mit Chlorgas, oder auch durch Auflösen des Oxydes in Salzsäure. Ist in Wasser leicht löslich.

Thalliumjodür TlJ bildet sich durch Fällung eines Thaliumoxydulsalzes mit Jodkalium als hellgelber Niederschlag, der in Wasser so gut wie unlöslich ist. Durch Erwärmen wird die Verbindung (ohne Aenderung der Zusammensetzung) schön roth, nach dem Erkalten aber in kurzer Zeit wieder gelb; durch Stoss oder Reibung lässt sich dieser letztere Farbenwechsel augenblicklich hervorrufen. (Eine ähnliche, noch schönere Erscheinung s. bei Quecksilberjodid.)

Schwefelsaures Thalliumoxydul SO_4Tl_2 erhält man durch Auflösen des Metalls in Schwefelsäure. Es ist leicht löslich, krystallisirt isomorph mit schwefelsaurem Kalium und verhält sich auch insofern den schwefelsauren Alkalien ganz ähnlich, als es mit schwefelsaurem Aluminium, Eisenoxyd u. s. w. Doppelverbindungen eingeht, welche Form und Eigenschaften von Alaunen besitzen. — *Schwefelsaures Thalliumoxyd* $(SO_4)_3Tl_2$ bildet farblose, leicht lösliche Blättchen.

Kohlensaures Thalliumoxydul CO_3Tl_2 entsteht durch Einwirkung von Kohlensäure (oder kohlensäurehaltiger Luft) auf feuchtes Thallium oder Thalliumhydroxydul. Es ist in Wasser löslich, besitzt alkalische Reaction und erinnert daher in seinem Verhalten an Pottasche und Soda. — *Kieselsaures Thallium* verhält sich wie kieselsaures Blei und besitzt noch stärkeres Lichtbrechungsvermögen.

Durch Oxydationsmittel lassen sich die Thalliumoxydulsalze in Oxydsalze
wandeln, und umgekehrt gehen letztere in Berührung mit stark reducirenden
bstanzen in Oxydulsalze über. Durch metallisches *Zink* werden die Thallium-
ze (wie die des Bleies) zu Metall reducirt, und es lässt sich in der § 793 be-
riebenen Weise ein sehr schöner „Thalliumbaum" erhalten.

---

47. Zinn

(Stannum)

$Sn = 118$.

798. Vorkommen; Gewinnung. Dies seit den ältesten Zeiten bekannte
tall findet sich niemals gediegen und ist überhaupt nur wenig verbreitet,
tt aber, wo man es findet, oft in beträchtlicher Menge auf. Das einzig
htige Zinnerz: der Zinnstein ist *Zinndioxyd* SnO_2 und wird hauptsäch-
h in England und Indien, aber auch in Sachsen und Böhmen angetroffen. —
r Abscheidung des Metalls aus dem Zinnstein wird derselbe in passenden
fen mit *Kohle* erhitzt, wobei nach der Gleichung

$$SnO_2 + 2C = 2CO + Sn$$

duction des Oxydes erfolgt. — Da das Zinnerz niemals ganz frei ist von
sen, Kupfer, Blei, Arsen u. s. w., so gehen diese Metalle zunächst in das
nn mit über. Es lassen sich diese Beimengungen beseitigen, indem man
s rohe Zinn auf eigenthümlich construirten Heerden, Saigerheerden bis
en zum Schmelzen erhitzt. Es tropft („saigert") dann fast vollkommen
ines Zinn ab und der schwerer schmelzbare Rest enthält neben wenig Zinn
e Summe der fremden Metalle.

Eigenschaften: Reines Zinn besitzt das spec. Gew. 7,3, silberähnlichen
lanz, ist etwas härter und fester, als Blei und äusserst dehnbar; es lässt
ch zu sehr dünnen Blättern schlagen und auswalzen (Zinnfolie oder
tanniol). Schmilzt bei 230°. Gegossen, zeigt es deutlich krystallinisches
füge und gibt beim Biegen ein eigenthümlich knirschendes Geräusch („Zinn-
schrei"), was sich durch Reibung der innig verwachsenen Krystalltheilchen
klärt.

In schon mehrfach erwähnter Weise (§ 298 b) kann man aus dem geschmolzenen
d theilweise wieder erstarrten Metall quadratische Krystalle gewinnen. — Nimmt
an von einer blanken Zinntafel durch schwaches Aetzen mit Säuren die äussersten
hichten hinweg, so zeigt sich die krystallinische Structur sehr deutlich in einer
genthümlich gewässerten Zeichnung der Oberfläche, den Eisblumen an Fenster-
heiben vergleichbar („Moiré métallique").

Durch Luft und Wasser wird Zinn nur wenig verändert; beim Schmelzen
berzieht es sich mit einer grauen Oxydhaut, der sogen. Zinnasche. In
arker Glühhitze verdampft es und verbrennt an der Luft mit glänzendem
icht zu Zinndioxyd*). — Salzsäure und verdünnte Schwefelsäure werden bei
wöhnlicher Temperatur durch Zinn nur langsam zersetzt, rascher löst sich
s Metall beim Erwärmen. In ganz concentrirter Salpetersäure bleibt Zinn

---

*) Der § 424 für Antimon beschriebene Versuch lässt sich in ähnlicher Schön-
it mit Zinn anstellen.

unverändert, mässig verdünnte bewirkt sehr energische Oxydation zu weis unlöslichen Zinnhydroxyd (s. u.).

Wegen seiner Widerstandsfähigkeit gegen Luft, Wasser und schw Säuren ist das Zinn zu Geräthen des häuslichen und gewerblichen Gebra sehr geeignet. Auch benutzt man es zum Verzinnen von Kupfer und E zur Herstellung des Weissblechs und mannigfacher Legirungen. Zinn oder Stanniol dient zum Verpacken feiner Waaren, sowie — in Verbin mit Quecksilber — zur Spiegelbelegung.

799. Zinnlegirungen. Das zu den gewöhnlichen Zinngeräthen wendete Metall wird stets mit *Blei* versetzt, wodurch es härter wird und leichter verarbeiten lässt. Doch sollte für Speisegeräthe und ähnliche Zw der Bleigehalt nicht über $^1/_5$ hinausgehen, weil er andernfalls gesundh schädlich wirken kann. — Eine für Löffel etc. geeignete Legirung von si ähnlicher Farbe ist das sogen. Brittaniametall, welches aus Zinn $^1/_{10}$ *Antimon* besteht. Aus einer Legirung von Zinn und Zink bereitet unächtes Blattsilber. Der aus Zinn und Kupfer bestehenden Bronze ähnlicher Mischungen soll bei Kupfer Erwähnung geschehen. — Weissbl ist keine eigentliche Legirung, sondern besteht aus Eisen, welches durch tauchen in geschmolzenes Zinn mit diesem Metall überzogen und gleich damit getränkt wurde.

Die aus Zinn mit ähnlich leicht schmelzbaren Metallen sich ergeben Legirungen haben erheblich tieferen Schmelzpunkt, als jeder Bestand für sich (§ 549). Das aus ungefähr gleichen Theilen von *Zinn* und *Blei* sammengesetzte Schnellloth der Klempner schmilzt gegen 200°. (U noch weit leichter schmelzbare Gemische s. bei *Wismuth*.)

Verbindungen des Zinns.

[redacted]

n des Zinns an der Luft sich bildende Oxydhaut, Zinnasche ge-
st ein (durch beigemengte Metalltheilchen) mehr oder minder un-
oxyd.

Zinndioxyd ist ein weisses amorphes Pulver, in Wasser, Säuren und ganz unlöslich. Durch Schmelzen mit Aetzkali wird es in eine lös- bindung übergeführt, woraus hervorgeht, dass Zinndioxyd als ein dendes Oxyd sich verhält: die entstandene Verbindung ist *„zinn- alium"*.

hydroxyd SnO_3H_2 (*Zinnsäure*). Versetzt man eine Lösung von zinn- Kalium mit Salzsäure (unter Vermeidung eines Ueberschusses), so sich Zinnhydroxyd als weisser Niederschlag aus, der beim Trocknen ig durchscheinende Stücke bildet. Die Verbindung ist nicht ganz in Wasser und röthet feuchtes Lackmuspapier, verhält sich mithin . Kali- und Natronlauge lösen sie unter Bildung zinnsaurer Salze f. — Andrerseits löst sich das Hydroyd aber auch in Säuren sehr d es entstehen dadurch die (freilich meist wenig beständigen) Zinn- e.

wir ähnliches schon in anderen Fällen, z. B. beim Aluminiumhydroxyd nd zuletzt noch beim Zinnhydroxydul erfuhren, besitzt auch das Zinn- einen Doppelcharakter. Während aber beim Hydroxydul des Zinns hen Eigenschaften überwiegen, findet bei seinem Hydroxyd das Gegen- : es besitzt vorwiegend saure Eigenschaften; die Salze, in denen es als zirt, sind meistens sehr wenig beständig. Es wird daher in der Regel " genannt.

azinnsäure nennt man eine eigenthümliche Modification des Zinn- s, welche bei gleicher Zusammensetzung sehr wesentlich abweichende aften besitzt und sich namentlich dadurch auszeichnet, dass sie ren wie Basen weit schwieriger gelöst wird, als die gewöhnliche . Schon bei längerem Aufbewahren geht diese letztere in Meta- über, rascher erhält man solche durch Zusammenbringen von *Zinn etersäure*. Das Zinn löst sich dabei nicht auf, sondern verwandelt r stürmischer Entwicklung rother Dämpfe in ein weisses Pulver von säure.

Metazinnsäure löst sich in Wasser gar nicht, in Säuren sehr schwierig in alkalischen Flüssigkeiten nur unter gewissen Bedingungen. Die im Falle sich bildenden metazinnsauren Salze sind von den Salzen der ge- n Zinnsäure merklich verschieden. — Die Ursachen dieser Unterschiede nicht vollständig aufgeklärt.*) — Das bekannteste Salz der (gewöhn- nnsäure:

nsaures Natrium SnO_3Na_2 wird durch Schmelzen des Zinnsteins mit n im Grossen gewonnen und findet als „Präparirsalz" oder rsalz" in der Färberei und Kattundruckerei Anwendung. Es irt aus der wässrigen Lösung mit $3H_2O$ in farblosen hexagonalen

---

enn ein und das nämliche Element in wesentlich verschiedenen Modi- auftritt, so nennt man dies Allotropie (§ 116). Wie aus dem obigen rsichtlich, kommt ein der Allotropie vergleichbares Verhalten auch bei ungen vor. Man spricht dann von „isomeren" Verbindungen, „Isomerie". iche Fälle von Isomerie und ihre muthmasslichen Ursachen werden wir anischen Chemie kennen lernen. (Vergl. auch § 641.)

Krystallen. Säuren erzeugen darin einen weissen Niederschlag (von gewöhnlicher Zinnsäure), der sich auf weiteren Säurezusatz alsbald wieder auflöst (zu Zinnoxydsalz). — Das *zinnsaure Kalium* verhält sich ganz ähnlich; die meisten andern Salze sind unlöslich.

Metazinnsaures Natrium SnO_3Na_2 ist gleichfalls löslich in Wasser, nicht aber in Natronlauge; hierdurch wie durch seine mangelnde Krystallisirbarkeit unterscheidet es sich von dem gewöhnlichen Salz. Säuren scheiden daraus (im Ueberschuss des Fällungsmittels unlösliche) Metazinnsäure ab.

801. Zinn und Schwefel geben 2 den Oxyden des Zinns correspondirende Verbindungen.

Einfach-Schwefelzinn, Zinnsulfür SnS wird durch Zusammenschmelzen der Elemente als blaugraue krystallinische Masse gewonnen. Durch Fällung von Zinnoxydulsalzen mit Schwefelwasserstoff erhält man es als dunkelbraunen amorphen Niederschlag. In verdünnten Säuren unlöslich; kochende Salzsäure löst es unter Schwefelwasserstoffentwicklung zu Zinnchlorür. In Schwefelkalium, Schwefelammonium etc. löst es sich nicht (bildet keine Sulfosalze).

Zweifach-Schwefelzinn, Zinnsulfid SnS_2 entsteht aus dem Zinnsulfür, wenn dasselbe, mit Schwefel gemischt, andauernd gelinde erhitzt wird. (Um Ueberhitzung zu vermeiden pflegt man dem Gemenge *Salmiak* zuzusetzen, welcher ohne sonst einzuwirken, bei seiner Verflüchtigung Wärme bindet.) Das auf diese Weise erhaltene Zinnsulfid bildet krystallinische Schuppen von fast goldähnlichem Metallglanz und dient als Musivgold zu unächten Vergoldungen. Bei stärkerem Erhitzen geht es unter Abgabe von Schwefel in Zinnsulfür über. — Aus einem Zinnoxydsalz (Zinnchlorid) durch Fällung mit Schwefelwasserstoff erhalten, bildet das Zinnsulfid einen gelben amorphen Niederschlag. Es ist in verdünnten Säuren unlöslich, wird aber als ein ausgeprägt säurebildendes von basischen Sulfiden: Schwefelkalium, Schwefelammonium etc. leicht aufgelöst.

Chlorür, welches einen weissen Niederschlag bildet. Ausreichender von Salzsäure verhindert diese Zersetzung. — Das „Oxydulsalz" Zinn- hat grosse Neigung in Oxydverbindungen überzugehen. Krystallisirt, wässriger Lösung, nimmt es aus der Luft rasch *Sauerstoff* auf und t sich unter Bildung von *Zinnsäure* und *Zinntetrachlorid*:

$$2SnCl_2 + 2O + H_2O = SnCl_4 + SnO_3H_2.$$

ese Abscheidung von Zinnsäure ist Ursache, dass anfangs klare Zinnchlorür- n an der Luft baldigst trübe werden, und dass das gewöhnliche Zinnsalz ndels sich niemals in Wasser klar löst.

mentsprechend wirkt Zinnchlorür sehr stark reducirend: es entfärbt he Lösung von übermangansaurem Kalium (§ 752[6]), verwandelt Eisen- lze in Eisenoxydulsalze; Silber- und Quecksilberverbindungen können 1 selbst bis zur Abscheidung reinen Metalls reducirt werden.

nnchlorid $SnCl_4$ (*Zinntetrachlorid*). Mit freiem Chlor vereinigt sich n direct zu Zinnchlorid, welches auch dadurch erhalten werden kann, an Zinnchlorür mit Chlorgas behandelt. Das wasserfreie Zinnchlorid farblose Flüssigkeit, die bei 120° siedet und an der Luft raucht. nig Wasser vermischt, gibt es eine krystallinische Masse von der Zu- isetzung $SnCl_4 + 5H_2O$. Diese wasserhaltige Verbindung lässt sich er erhalten, indem man Zinn in Königswasser auflöst und die Flüssig- r Krystallisation abdampft. Eine derartige Lösung wird von den „Zinnsolution", „Composition" oder „Physik" genannt und ze verwendet.

s Zinnchlorid ist das einzige einigermassen beständige Oxydsalz des aber immerhin leicht zersetzbar; es genügt, die wässrige Lösung zum zu erhitzen, um Zersetzung in *Chlorwasserstoff* und *Zinnhydroxyd* uführen:

$$SnCl_4 + 3H_2O = SnO_3H_2 + 4HCl.$$

s hierbei sich ausscheidende Hydroxyd besitzt die Eigenschaften der ge- hen Zinnsäure (§ 800[2]).

monium-Zinnchlorid $SnCl_4, 2NH_4Cl$ scheidet sich in weissen Krystallen ab, nan Zinnchlorid und Salmiak in concentrirter Lösung zusammenbringt. Lösungen halten sich unverändert, verdünnte zersetzen sich beim Kochen t des Zinnchlorids. Auch diese Verbindung wird, unter dem Namen Pink- der Färberei benutzt.

Sauerstoffsalze des Zinns bieten wenig Interesse, da sie nur schwierig bar und meistens sehr leicht zersetzlich sind: *Schwefelsaures Zinnoxydul* wird durch Auflösen von Zinnhydroxydul in verdünnter Schwefelsäure und krystallisirt nur schwierig in undeutlichen Körnern. — *Schwefelsaures* bildet sich, wenn man Zinnhydroxyd mit Schwefelsäure zusammenbringt, so unbeständig, dass es schon beim Waschen mit Wasser Schwefelsäure und reines Zinnhydroxyd (Zinnsäure) hinterlässt.

3. **Merkmale der Zinnverbindungen.** Von den beiden Oxydations- des Zinns besitzt das Oxydul vorherrschend basische, das Oxyd vor- end säurebildende Eigenschaften. Mit Säuren, und zwar insbesondere oldsäuren, liefert ersteres die Zinnoxydulsalze, letzteres Zinnoxydsalze; noxyd und Basen gehen die zinnsauren Salze hervor. Die meisten Verbindungen *sind farblos*.

Mit *Schwefelwasserstoff* geben die Zinnoxydulsalze einen brau Zinnoxydsalze einen gelben Niederschlag (letzterer in *Schwefela* leicht löslich).

Kali- oder *Natronlauge* fällen aus Zinnoxydulsalzen weisse hydroxydul, im Ueberschuss von Alkali löslich; beim Erhitzen scheide diese Flüssigkeit alles Zinn (als schwarzes Oxydul) wieder aus. — Zi salze geben einen ähnlichen Niederschlag, von Zinnhydroxyd (Zinnsä ebenfalls in alkalischen Flüssigkeiten sich auflöst, ohne dass beim E eine abermalige Abscheidung erfolgt.

Zinnoxydulsalze wirken stark reducirend, die Zinnoxydsal Eine Lösung von *Quecksilberchlorid* — die durch Zinnoxydsalze i Weise verändert wird — gibt desshalb mit Zinnoxydulsalz sogleicl *silberchlorür* (als unlöslichen weissen Niederschlag) und bei vorw Zinnsalz sogar metallisches *Quecksilber* (grauen Niederschlag, beim zu metallischen Kügelchen sich vereinigend). *Goldchlorid* gibt auch verdünnten Lösungen der Zinnoxydulsalze — nicht der Oxydsalze · purpurfarbenen Niederschlag: sogen. Goldpurpur. (Näheres über Zinn wie Gold gleich charakteristische Reaction s. bei „Gold".)

Die zinnsauren Salze geben mit wenig *Salzsäure* einen weissen schlag von Zinnsäure, der sich auf Zusatz von mehr Säure rasch wiede Die (jetzt Zinnchlorid enthaltende) Lösung gibt die Reactionen de oxydsalze.

Zinnverbindungen, vor dem Löthrohr auf Kohle erhitzt, geben d weisse Metallkörnchen. (Der Versuch gelingt schwieriger, als bei Blei, leicht wenn man etwas *Cyankalium* zusetzt.)

---

48. Wismuth

[redacted]

it 9,9: Schmelzpunkt 268° C. — Durch Luft und Wasser wird das ith kaum verändert; bis zum Glühen erhitzt, verbrennt es mit weissem und gelbem Rauch zu Wismuthoxyd. Von verdünnter Schwefel- und ure wird es nicht angegriffen, in Salpetersäure löst es sich leicht zu ithnitrat.

)5. **Wismuthlegirungen**. Die Gemische des Wismuths mit anderen en zeichnen sich im allgemeinen durch leichte Schmelzbarkeit aus. s Rose'sches Metall bekannte Legirung aus *Blei*, *Zinn* und *Wis-* (1 : 1 : 2 Gew. Th.) schmilzt bei 94° C, also schon unter siedendem r. Ein aus Wood's Metall (16 Wismuth, 8 Blei, 4 Zinn, 3 Cadmium) tellter Löffel zerschmilzt in heissen Getränken etc. — bei ungefähr — Derartige Metallgemische dienen daher zu mancherlei Spielereien, auch zu ernsthaften Zwecken, z. B. zur Vervielfältigung von Holz- ten und überhaupt zum Abguss von Gegenständen, welche höhere ratur nicht vertragen.

Verbindungen des Wismuths.

)6. **Wismuth und Sauerstoff** vereinigen sich in den Verhältnissen:

BiO	Bi_2O_3	Bi_2O_5
Wismuthmonoxyd	*Wismuthtrioxyd*	*Wismuthpentoxyd*
(*Wismuthoxydul*)	(*Wismuthoxyd*)	(*Wismuthsäureanhydrid*).

) *Wismuthoxydul* BiO ist ein schwarzes Pulver, das sehr leicht sich höher . Kann aus den anderen Verbindungsstufen durch geeignete Reduction er- werden und vermag weder ein Hydroxyd noch Salze zu bilden.

) *Wismuthoxyd* Bi_2O_3 erhält man durch Verbrennen des Metalls, be- r und reiner durch Glühen des salpetersauren Wismuths. Gelbes, dem yd ähnliches Pulver, wie dieses schmelzbar und krystallinisch er- nd. Wird durch Kohle oder Wasserstoff leicht reducirt, von Säuren ismuthoxydsalzen gelöst. — *Wismuthhydroxyd* BiO_2H (d. i. $\frac{1}{2}$ mal + H_2O) fällt als weisser Niederschlag, wenn man eine Wismuthsalz- mit Kali versetzt. Es geht unter Verlust von Wasser leicht wieder yd über und ist die schwache Basis der Wismuthsalze. Durch Alkalien es nicht gelöst, gibt aber beim Schmelzen damit (unbeständige) salz- Verbindungen.

) *Wismuthpentoxyd* Bi_2O_5 ist das Anhydrid der *Wismuthsäure* und entsteht, man diese gelinde erhitzt. Braunes Pulver. In stärkerer Hitze und Säuren über verhält es sich wie ein Hyperoxyd, d. h. es gibt Sauerstoff ab und er- Salze des Wismuthoxyds. — *Wismuthsäure* BiO_3H (d. i. $\frac{1}{2}$ mal Bi_2O_5 + entsteht durch Oxydation des Wismuthhyperoxydes, wenn man dasselbe mit hlorigsaurem Natron kocht. Rothes unlösliches Pulver, schon bei gelindem men in Wismuthsäureanhydrid und Wasser zerfallend. Gibt mit Basen thsaure Salze von geringer Beständigkeit. (Ihrer Zusammensetzung nach Wismuthsäure der Metaphosphorsäure vergleichbar; eine der gewöhnlichen chen Phosphorsäure entsprechende Verbindung ist nicht bekannt.)

07. **Wismuth und Schwefel** geben ein dem Oxyd analoges *Wismuthsulfid* welches in der Natur als Wismuthglanz vorkommt und durch Zusammen- lzen der Elemente künstlich darstellbar ist. Als dunkelbraunen Niederschlag man dasselbe beim Vermischen einer Wismuthsalzlösung mit Schwefel- rstoff oder Schwefelammonium. Es ist in verdünnten Säuren gleich wie in felalkalien unlöslich.

808. Wismuthsalze. Sie leiten sich von dem Wismuthtrioxyd Bi_2O_3 ab und besitzen, da dieses nur schwach basisch, meist saure Reaction. Mit Schwefelwasserstoff geben sie (auch bei Gegenwart freier Säure) einen braunschwarzen Niederschlag von Schwefelwismuth, mit Alkalien einen weissen von Wismuthhydroxyd. Sehr charakteristisch für die löslichen Wismuthsalze ist, dass sie schon durch Verdünnen mit *Wasser* unter Abscheidung basischer Salze zersetzt werden. — Durch Erhitzen auf Kohle können die Wismuthverbindungen leicht reducirt werden; sie geben dabei ein sprödes Metallkorn.

Die normalen Wismuthsalze enthalten 1 Atom Wismuth in Vertretung von 3 Wasserstoffatomen der Säure. Die wichtigsten sind:

Wismuthchlorid $BiCl_3$. Es wird durch Auflösen von Wismuth i Königswasser und Abdampfen in weissen Krystallen ($BiCl_3 + H_2O$) ge wonnen. Beim Erhitzen verliert die Verbindung das Wasser und liefe wasserfreies Chlorwismuth, das ähnlich dem Chlorantimon destillirbar is Man erhält es auch durch directe Vereinigung der Elemente. Es ist säurehaltigem löslich, zersetzt sich aber mit reinem Wasser zu Chlorwasse stoff und

Wismuthoxychlorid $BiOCl$, das als blendend weisser Niederschlag au fällt. Es entspricht in seiner Zusammensetzung dem analog entstehend Antimonoxychlorür (§ 435) und kann auch als „basisches" Salz, d. h. a eine Verbindung von normalem Chlorid und Oxyd betrachtet werden ($Bi_2O_3 + BiCl_3 = 3BiOCl$).

Salpetersaures Wismuth $(NO_3)_3Bi$ krystallisirt mit $5H_2O$ aus d Lösung des Metalls in Salpetersäure, bildet grosse farblose Prismen, d schon in gelinder Hitze Salpetersäure ausgeben und schliesslich reines Oxy hinterlassen. Beim Vermischen mit viel Wasser scheidet sich

Basisch salpetersaures Wismuth $(NO_3)_3Bi, 2BiO_2H, 2H_2O$ (einfach

[redacted]

Kleine Mengen von Kupfer finden sich häufig in Pflanzen und Thieren (zu- l bei Conchylien und ähnlich niederen Thierklassen); meist aber wohl nur als lge zufälliger Aufnahme.

810. Die Gewinnung des Kupfers aus seinen oxydischen Erzen ist e sehr einfache, da dieselben durch Erhitzen mit Kohle leicht reducirbar ld. Das Ausschmelzen geschieht, ähnlich wie beim Eisen, in Schacht- n. — Sehr kupferarmes Gestein, wenn es Erze der angegebenen Art ent- lt, kann noch dadurch nutzbar gemacht werden, dass man es mit ver- nnten Säuren (Salz- oder Schwefelsäure) extrahirt und das in Lösung gangene Kupfer durch metallisches Eisen niederschlägt (Cementkupfer; auch § 739[d]).

In der Regel hat man es aber mit schwefelhaltigen Verbindungen s Kupfers zu thun, und dann ist die Gewinnung um so umständlicher, je ehr diese Erze zugleich Eisen enthalten. Die Trennung des *Kupfers* vom *sen* gründet sich darauf, dass bei ersterem die Verwandtschaft zum *Schwefel*, letzterem die Verwandtschaft zum *Sauerstoff* überwiegt. Werden daher hwefelkupfer plus Schwefeleisen enthaltende Erze mit Umsicht geröstet, gelingt es, das Schwefeleisen sehr vollständig in Eisenoxyde umzuwandeln, hrend das Schwefelkupfer zum grössten Theil noch als solches erhalten ibt. Diese durch Rösten nicht vollkommen zu erzielende Scheidung ver- lständigt sich bei dem nachfolgenden Ausschmelzprocess in der Weise, s *Kupferoxyd* und *Schwefeleisen* sich umsetzen in *Schwefelkupfer* und *enoxyde*. Man hat also jetzt der Hauptsache nach alles Kupfer an Schwefel, s Eisen an Sauerstoff gebunden. — Das Ausschmelzen selbst geschieht er reichlichem Zuschlag von Quarzsand, wodurch man bezweckt, dass enoxyde und Kieselsäure(anhydrid) zu einer leichtflüssigen Eisensilicat- lacke zusammentreten, die sich über dem gleichfalls schmelzenden Schwefel- pfer ansammelt und eine mechanische Trennung ermöglicht. Das solcher- talt isolirte *Schwefelkupfer*: Kupferstein genannt, wird nun durch noch- liges und anhaltendes Rösten möglichst vollständig in *Kupferoxyd**) um- randelt und dann mittelst Kohle reducirt.

Man gewinnt dabei noch nicht reines Kupfer, sondern ein immer noch etwas wefel, auch Eisen und sonstige Metalle enthaltendes Produkt, welches Roh- r Schwarzkupfer heisst. Das Reinigen (Gaarmachen) des Rohkupfers chieht durch wiederholtes Umschmelzen, unter Anwendung quarzhaltiger Zu- läge und eines starken Gebläses. Dabei oxydiren sich vorwiegend die fremden tandtheile: der Schwefel verbrennt, die oxydirten Metalle werden durch die selsäure des Quarzes verschlackt. Die gleichzeitige Entstehung von Kupfer- den ist nicht zu vermeiden; diese gehen aber nur zum geringen Theil in die lacke, zum grössten in das metallische Kupfer mit über, und man erhält so sprödes, oxydhaltiges Metall, aus dem sich durch nochmaliges Schmelzen mit ble endlich hinlänglich reines Kupfer gewinnen lässt.

Als chemisch rein ist auch das beste Kupfer des Handels nicht anzusehen, es hält stets noch Spuren von Eisen. — Das vollkommen reine Metall stellt man durch Reduction von ganz reinem *Kupferoxyd* mittelst *Wasserstoffgas* (§ 134[3]) - Auch durch Elektrolyse von Kupfersalzen kann man solches gewinnen.

811. Eigenschaften; Verwendung: Die äusseren Eigenschaften des pfers sind allgemein bekannt. Es ist ausserordentlich dehnbar, ziemlich

---

*) Beim Rösten von Schwefelkupfer bildet sich immer auch *schwefelsaures* *pfer* (s. d.), das aber in starker *Hitze nur* Kupferoxyd hinterlässt.

weich aber zähe und besitzt grosse Zugfestigkeit. Es hat das spec. Gew ist einer der besten Leiter für Wärme und Elektricität und schmilzt 1000° C. Die fast rosenrothe Farbe des blanken Metalls verändert sic der Luft ziemlich schnell in ein schmutziges Braunroth, was von der Bi einer sehr dünnen Schicht *Kupferoxydul* herrührt. In der Hitze bildet rasch eine dickere, schwärzliche Schicht, welche leicht abspringt („Ku hammerschlag") und aus *Kupferoxyd* und *-oxydul* in wechselndem hältniss besteht. — Wasser allein bewirkt keine Veränderung, selbst beim Glühen; dem Wasser und der Luft gleichzeitig ausgesetzt, übe sich das Metall mit einer grünen Schicht von *basisch kohlensaurem* K Man nennt das gewöhnlich Grünspan, wiewohl der eigentliche Grü aus *essigsaurem* Kupfer besteht. — In Salpetersäure löst sich das Kupf grosser Leichtigkeit zu blauem Kupfernitrat; Schwefelsäure und Sal werden durch Kupfer nicht merklich zersetzt und bewirken die Auf desselben nur in dem Masse als zugleich Luft Zutritt hat. (Eine den liche Wirkung übt auch Salmiakgeist aus.) Kochende, concentrirte Sch säure löst Kupfer unter Entwicklung von Schwefeldioxyd (§ 327).

Das Kupfer findet bekanntlich sehr mannigfache Verwendung: zu K Siedepfannen, Röhren, zu Dach- und Schiffsbekleidungen, zu Münze Beim Gebrauch kupferner Kochgeschirre ist grosse Vorsicht geboten, d verschiedene Substanzen — insbesondere alle sauren — seine Oxy begünstigen und Bildung giftiger Kupferverbindungen (Grünspan!) l leicht veranlassen. Die Gefahr ist weniger während des Kochens vorh als wenn die Speisen in den Geschirren erkalten und längere Zeit stehen bleiben.

Für weitaus die meisten Zwecke wird Kupfer als Blech oder Draht ver und durch Hämmern, Treiben etc. bearbeitet; zum Guss taugt das reine nicht viel, da es blasig wird und die Formen schlecht ausfüllt. — Um so gee hierfür sind die zahlreichen

[redacted]

des ersetzt ist. — Zum Prägen von Medaillen (auch der neueren Kupfermünzen) nt Kupfer mit ca. 5 pCt. Zinn.

Der sogen. Aluminiumbronze und der Legirungen des Kupfers mit *Nickel* schah bereits früher Erwähnung (§§ 696; 769). — *Silber* und *Gold*, soweit sie n täglichen Gebrauche bestimmt sind, erhalten stets einen Zusatz von Kupfer, durch sie grössere Härte gewinnen und sich leichter verarbeiten lassen.

Verbindungen des Kupfers.

813. Kupfer und Sauerstoff geben die Verbindungen: *Kupferoxyd* CuO nd *Kupferoxydul* Cu_2O.

1) ***Kupferoxyd*** CuO bildet sich durch anhaltendes Glühen des Kupfers i der Luft; leichter, wenn man salpetersaures Kupfer zum schwachen Glühen hitzt. Es ist ein schwarzes Pulver, das in starker Hitze zu grauschwarzen ücken zusammensintert. In Wasser gänzlich unlöslich, wird es von den isten Säuren zu Kupferoxydsalzen gelöst. Im Mineralreich findet es sich. wohl nicht häufig. als Kupferschwärze. — ***Kupferhydroxyd*** CuO_2H_2 rd aus der Lösung der Kupferoxydsalze durch Zusatz von Natronlauge als llblauer Niederschlag gefällt. Es verliert schon bei gelindem Erwärmen bst unter der überstehenden Flüssigkeit) *Wasser* und geht in schwarzes yd über. Es ist eine schwache Basis und gibt mit Säuren Kupfer-ydsalze.

2) ***Kupferoxydul*** Cu_2O findet sich in der Natur als Rothkupfererz. Formen des regulären Systems oft schön krystallisirt. Künstlich kann es ch passendes Zusammenschmelzen von Kupferoxyd und metallischem pfer erhalten werden. Aus dem Kupferchlorür Cu_2Cl_2 entsteht es, wenn n diese unlösliche Verbindung mit starken Basen (Aetzkali) erhitzt. — i leichtesten gewinnt man es durch Reduction alkalischer Kupferoxyd-bindungen mittelst gewisser organischer Substanzen. Gegenwart von *ubenzucker* z. B. bewirkt, dass frisch gefälltes Kupferhydroxyd in über-üssig zugesetzter Kalilauge sich wieder löst; wird die so erhaltene, tief ue Flüssigkeit erwärmt, so oxydirt sich der Traubenzucker auf Kosten der pferverbindung, und es scheidet sich das sauerstoffärmere Kupferoxydul schön rother Niederschlag ab. — Das frisch gefällte Kupferoxydul zieht der Luft leicht wieder Sauerstoff an; im trocknen Zustand ist es luftbe-ndig; beim Glühen verbrennt es zu Kupferoxyd.

Das Kupferoxydul ist ein schwach basisches Oxyd, von dem ein sehr eständiges Hydroxydul und nur wenige Salze bekannt sind. In Berührung Säuren gibt es in der Regel nicht Oxydulsalze, sondern Oxydsalze. em metallisches *Kupfer* ausscheidet, z. B.:

$$Cu_2O + SO_4H_2 = SO_4Cu + H_2O + Cu.$$

814. Kupfer und Schwefel geben zwei correspondirende Verbindungen:

1) ***Kupfersulfid*** CuS. Findet sich als seltenes blauschwarzes Mineral. pferindig genannt. Künstlich erhält man es am leichtesten durch lung der Kupferoxydsalze mit Schwefelwasserstoff. Es bildet dann einen i schwarzen Niederschlag, der in Wasser, verdünnten Säuren, sowie in alischen Sulfiden unlöslich ist. Schwach geglüht (am besten im Wasser-

stoffstrom), entlässt die Verbindung die Hälfte des Schwefels und ve sich in

2) *Kupfersulfür* Cu_2S. Dieses kann leicht gewonnen werden man Kupferfeile mit Schwefel erhitzt, oder dünnes Kupferblech in S dampf eintaucht, wobei die Vereinigung unter starkem Erglühen (§ 3 unter Verflüchtigung des etwa zu viel vorhandenen Schwefels erfol Kupfersulfür ist schwarzgrau, schmelzbar, beim Erkalten krystallin starrend. — Kupfersulfür findet sich in den wichtigsten Kupfererze Kupferglanz besteht wesentlich aus dieser Verbindung; Kupf Buntkupfererz sind Doppelverbindungen mit *Schwefeleisen* und gewissermassen als Sulfosalze betrachtet werden; zahlreiche andere na Schwefelverbindungen enthalten Kupfersulfür als mehr oder minder reichen Bestandtheil (Kupferantimonglanz, Kupferwismuthglanz, Kupf glanz, die Fahlerze etc.).

Kupfersalze.

815. Man unterscheidet Oxydsalze und Oxydulsalze des Kupfer sind letztere meistens höchst unbeständig, weil sehr geneigt, durch Oxydation in Kupferoxydsalze überzugehen.

Die normalen Kupferoxydsalze enthalten 1 Atom Kupfer in Vertret 2 Atomen Wasserstoff der Säure; Kupfer ist daher 2werthig, seine Oxyd dungen gelten als „ungesättigte" (§ 40). Letztere werden auch wohl als „C die Oxydverbindungen als „Cupri-" verbindungen bezeichnet.

Kupferchlorid $CuCl_2$ wird durch Auflösen von Kupferoxyd in Sa oder von Kupfer in Königswasser dargestellt. Aus der schön grünen kann das Salz $CuCl_2 + 2H_2O$ in quadratischen Säulen gewonnen Beim Erwärmen verliert es das Wasser und hinterlässt wasserfreies als gelbbraune Masse, welche an der Luft bald wieder zu einer

[redacted]

durch Absorption von Sauerstoff schnell sich bläuenden Flüssigkeit. h das reine Kupferchlorür ändert sich bald an der Luft und wird grün, 'olge der Bildung eines basischen Chlorides.

Kupferjodür Cu_2J_2. Ein dem Chlorid entsprechendes Kupferjodid existirt t. Kupferoxydsalze geben mit Jodkaliumlösung einen grauweissen Niederag von Kupferjodür, indem zugleich Jod frei wird:

$$2SO_4Cu + 4KJ = 2SO_4K_2 + Cu_2J_2 + J_2.$$

ır die Lösung des Kupferoxydsalzes mit einem Eisenoxydulsalz vermischt, überträgt sich sämmtliches Jod auf das Kupfer und in der Flüssigkeit bt Eisenoxydsalz.) — Kupferjodür ist das beständigste Oxydulsalz des ıfers und zugleich eine der wenigen in Wasser ganz unlöslichen Jodverlungen, daher man das Jod aus jodhaltigen Flüssigkeiten oftmals in er Form abscheidet. Durch Glühen mit Braunstein, oder Erwärmen mit unstein und Schwefelsäure lässt sich alles Jod daraus wieder erhalten.

816. *Schwefelsaures Kupferoxyd* SO_4Cu (*Kupfervitriol, blauer Vitriol*) erhalten, indem man Kupferoxyd (etwa Kupferhammerschlag) in Schwefele auflöst, oder concentrirte Schwefelsäure mit metallischem Kupfer zum en erhitzt. Im Grossen gewinnt man den Kupfervitriol auch oft durch en von Schwefelkupfer (Cu_2S), das eigens zu diesem Zweck durch Ern von Kupferblechabfällen mit Schwefel dargestellt wird. Das Röstukt, welches aus Kupferoxyd und schwefelsaurem Kupfer besteht, wird 'erdünnter Schwefelsäure gelöst und die Flüssigkeit zur Krystallisation dampft.

Das wasserhaltige Salz $SO_4Cu + 5H_2O$ bildet grosse, schön blaue talle des triklinen Systems (s. Fig. 80 u. 81 a. Taf. 14), welche an der langsam verwittern und in der Hitze unter Verlust sämmtlichen tallwassers wasserfreien Kupfervitriol als weisse poröse Masse zurückn. Der entwässerte Kupfervitriol zieht sehr begierig Wasser wieder an, daher an der Luft allmählich wieder blau und kann als wasserentziehen-Mittel (zum Entwässern des Alkohols z. B.) mit Vortheil benutzt en. Stärker geglüht hinterlässt das Salz nur Kupferoxyd, indem Schwefelrd und Sauerstoff entweichen.

Durch elektrische Ströme wird die Lösung des schwefelsauren Kupfers leicht zersetzt, und zwar derart, dass an dem negativen Poldraht der erie metallisches *Kupfer* sich abscheidet, während an dem positiven Pole *efelsäure* und *Sauerstoff* auftreten, wie dieses die folgende Gleichung rückt:

$$SO_4Cu + H_2O = Cu + \underbrace{SO_4H_2 + O}.$$
$$- \qquad +$$

Ein mit dem negativen Leitungsdrahte verbundener, leitungsfähiger nstand lässt sich auf diese Weise mit einem zusammenhängenden erüberzug von beliebiger Stärke versehen (galvanische Verkupferung). r geeigneten Vorsichtsmassregeln können diese Verkupferungsüberzüge ihrer Unterlage getrennt, und so vollkommen getreue Abformungen des

Gegenstandes gewonnen werden. Diese Art der Abformung wird Ga plastik genannt und zur Vervielfältigung von mancherlei Kunstwerke besondere von Kupferstichplatten häufig benutzt.

Der am entgegengesetzten Leitungsdrahte in Gemeinschaft mit S säure abgeschiedene *Sauerstoff* wird nur dann frei entwickelt, wenn diese aus Platin oder Gold besteht, andere Metalle werden sofort oxydirt. Bes positive Elektrode aus Kupfer, so wird von diesem Metall in dem Masse und durch die vorhandene Schwefelsäure aufgelöst, als am andern Pole zur Ausscheidung gelangt; es erhält sich alsdann die Lösung in unver Concentration.

Nächstdem dient Kupfervitriol in der Färberei und zur Darstellun reicher Kupferpräparate, darunter werthvoller Farbmaterialien und . mittel. Da er ein starkes Gift ist und namentlich auch auf niedere O men (Pilze etc.) zerstörend einwirkt, so eignet sich Kupfervitriol se zum Conserviren des Holzes und zu mancherlei Desinfectionszwecke bekannte Verwendung zum Präpariren des Saatweizens beruht auf Er der den Körnern anhaftenden Pilzsporen.

Salpetersaures Kupferoxyd $(NO_3)_2Cu$ entsteht beim Auflösen von Kupf Kupferoxyd in Salpetersäure. Die dunkelblaue Flüssigkeit gibt beim Abd wasserhaltige Krystalle dieses zerfliesslichen, sehr leicht löslichen Salzes. D bindung wird schon in mässiger Hitze zersetzt und hinterlässt reines Kupf Sie wirkt stark oxydirend, unter Umständen fast wie freie Salpetersäur feuchter Krystall, in ein Stanniolblatt gewickelt, bewirkt heftige Reacti von Feuererscheinung und massenhafter Entwicklung rother Dämpfe be Oxydation des Zinns.

817. *Kohlensaures Kupferoxyd.* Das normale Salz CO_3Cu ist f nicht bekannt, es scheinen nur basische Verbindungen zu existiren. V Kupferoxydsalze und kohlensaure Alkalien in wässriger Lösung vermischt, steht ein voluminöser Niederschlag von *Halb-kohlensaurem Kupferoxyd* (CuO_2H_2. Der anfänglich hellblaue Niederschlag wird allmählig dicht grünlich. Unter dem Namen Mineralgrün dient er als Malerfarbe.

[redacted]

ıonium" angesehn werden kann, dessen *Wasserstoff* theilweise (zu 1/4) *Kupfer* ersetzt ist, wie folgendes Schema erläutert:

$$\left.\begin{matrix} NH_4 \\ NH_4 \end{matrix}\right\} \qquad \begin{matrix} NH_3 \\ NH_3 \end{matrix} > \overset{II}{Cu}$$

Ammonium *Kupferammonium.*

'upferammoniumoxyd $\left(\begin{matrix} NH_3 \\ NH_3 \end{matrix} > Cu\right)O$ lässt sich z. B. in der blauen Flüssigkeit men, welche entsteht, wenn feinzertheiltes Kupferoxyd (oder auch metalli- Kupfer oder Kupferoxydul bei Zutritt der Luft) in Salmiakgeist sich auflöst:

$$CuO + 2NH_3 = \left(\begin{matrix} NH_3 \\ NH_3 \end{matrix} > Cu\right)O;$$

st diese (meist „*Kupferoxydammoniak*" genannte) Verbindung im reinen Zu- nicht darstellbar, da sie nur bei Gegenwart von überschüssigem Ammoniak ıdig erscheint.

'upferammonium-chlorid $\left(\begin{matrix} NH_3 \\ NH_3 \end{matrix} > Cu\right)Cl_2$ kann dagegen thatsächlich dargestellt n, indem man trocknes Kupferchlorid mit Ammoniakgas zusammenbringt. 'erbindung wird durch reines Wasser zersetzt, löst sich aber in ammoniak- em mit tiefblauer Färbung. (Sie darf nicht verwechselt werden mit dem erwähnten Doppelsalze von *Kupferchlorid* plus *Chlorammonium.*)

Schwefelsaures Kupferammonium. Versetzt man eine concentrirte Lösung Kupfervitriol mit Ammoniak bis der vorübergehend entstehende Nieder- von Kupferhydroxyd sich klar wieder auflöst, so erhält man eine tvoll lasurblaue Flüssigkeit, aus welcher beim Stehen in der Kälte, oder er durch Vermischen mit Weingeist, tiefblaue prismatische Krystalle ge- n werden. Diese seit lange bekannte und als Arzneimittel gebräuch- Verbindung wird gewöhnlich „*schwefelsaures Kupferoxydammoniak*" ge- , da ihre Zusammensetzung durch die Formel $SO_4Cu, 4NH_3 + H_2O$ aus- bar ist.

)er obigen Anschauung gemäss ist sie als

$$SO_4\left\{\begin{matrix} NH_3 \\ NH_3 \end{matrix} > Cu, 2NH_3 + H_2O \quad \text{oder} \quad SO_4\left\{\begin{matrix} NH_3 \\ NH_3 \end{matrix} > Cu, (NH_4)_2O\right.\right.$$

„*ammoniakalisches schwefelsaures Kupferammonium*" „*schwefelsaures Kupferammonium mit Ammoniumoxyd*"

rachten. — In der That bleibt bei gelindem Erwärmen der Krystalle, unter st von Wasser und Ammoniak, die einfachere Verbindung *schwefelsaures rammonium* $SO_4\left\{\begin{matrix} NH_3 \\ NH_3 \end{matrix} > Cu\right.$ als grünliches Pulver zurück.

Merkmale der Kupferverbindungen.

ı19. Die (vorwiegend wichtigen) Kupferoxydsalze sind, wenn wasser- :, gewöhnlich blau oder grün gefärbt, besitzen einen unangenehm lischen Geschmack, wirken brechenerregend und in grossen Mengen ch. Meist werden sie schon durch mässiges Glühen zersetzt.

lus ihren Lösungen fällt *Schwefelwasserstoff* (auch bei Gegenwart freier): schwarzes Kupfersulfid; *Kali* oder *Natron*: hellblaues Kupferhydroxyd, n der Wärme sich schwärzt. (§ 813. — Gegenwart gewisser organischer indungen, so z. B. von *Weinsäure*, *Zucker* etc. verhindert die Ausfällung.) oder *Pottasche* geben einen ähnlichen Niederschlag von basisch kohlen- m Kupfer. — Vorzugsweise empfindlich und charakteristisch sind folgende tionen:

Salmiakgeist erzeugt anfangs hellblauen Niederschlag, der in me moniak sich zur tiefblauen Flüssigkeit klar wieder auflöst.

Ferrocyankalium (§ 747) gibt einen braunrothen Niederschlag (sehr verdünnten Lösungen, eine kupferröthliche Färbung (von *Ferrocy* $FeCy_6Cu_2$).

Blankes *Eisen*, eine Messerklinge z. B. (übrigens auch Zink u schiedne andre Metalle), überzieht sich in einer Kupfersalzlösung m kupferigen Metallüberzug. Durch dieses einfache Mittel können sel kleine Kupfermengen, in verdächtigen Speisen u. a., noch deutlich werden, wofern man den Versuch nicht zu früh unterbricht.

Auch mittelst des Löthrohrs auf *Kohle* lässt sich das Metall au Verbindungen leicht reduciren, doch erhält man dabei meist nur kle nach dem Abschlämmen mit Wasser erkennbare) Metallflitter. — M geschmolzen, geben die Kupferverbindungen in der äussern Flamme e grüne Perle (*borsaures Kupferoxyd*), in der innern Flamme eine vo herrührende braunrothe.

50. Quecksilber

(Hydrargyrum)

Hg = 200.

820. Das Quecksilber, das einzige für gewöhnlich flüssige, o man will, schon bei gewöhnlicher Temperatur geschmolzene Metall, g den seltnern und wenig verbreiteten. Seine Hauptfundorte sind I Oesterreich, Almaden in Spanien; Kalifornien, China. Man trifft es als *Schwefelquecksilber* (Zinnober), seltner gediegen. — Zur Gew des Quecksilbers aus dem Zinnober pflegt man denselben in eignen

[redacted]

ısst einen schmutzig grauen Ueberzug, „zieht einen Schweif". Auf blanker Fläche der meisten Metalle (Zinn, Blei, Silber, Gold z. B.) die Quecksilbertropfen und breiten sich aus, in Folge der Bildung von lberlegirungen. Das spec. Gew. beträgt 13,6. Bei 40° unter Null ıs Quecksilber fest und lässt sich dann hämmern und prägen. Lang-rdampft es schon bei gewöhnlicher Temperatur, rascher bei gelindem en, bei 360° beginnt es zu sieden. Die farblosen, höchst giftigen besitzen die Gasdichte 100.

nem chemischen Verhalten nach vermittelt das Quecksilber den ng zwischen den edlen und unedlen Metallen. Bei gewöhnlicher Tem-unveränderlich, wird es nahe seinem Siedepunkt durch den Sauerstoff t, obschon langsam, oxydirt; in stärkerer Hitze aber ist die Ver-haft der beiden Elemente wiederum gleich Null: das Quecksilberoxyd rückwärts in seine Bestandtheile (vergl. § 8 u. ff.). — Wasser, Salz-verdünnte Schwefelsäure, desgleichen alkalische Flüssigkeiten wirken :ksilber nicht ein; heisse concentrirte Schwefelsäure löst es leicht petersäure schon in der Kälte. Mit Chlor, Brom, Jod vereinigt es ıe weiteres, mit Schwefel bei gelindem Erhitzen.

. **Amalgame.** Die Legirungen des Quecksilbers werden Amalgame (§ 550). Sie entstehen in der Regel sehr leicht, so bald man ein Metall mit Quecksilber in Berührung bringt; ihre Entstehung wird gt durch mässiges Erwärmen oder durch die Anwesenheit starker da diese die reine Metallfläche bloslegen. Legirungen von geringem bergehalt sind fest und meistens sehr spröde; solche mit viel Queck-ind breiartig bis flüssig und können als eine Auflösung des be-n Metalls in Quecksilber betrachtet werden.

ıche Amalgame scheinen indess ihre Bestandtheile in wirklich chemischer ng zu enthalten, denn einige sind gut krystallisirbar, und gewisse Metalle, lere die der Alkalien, vereinigen sich mit Quecksilber unter Erhitzung, ıt bis zur Feuererscheinung sich steigern kann (§ 587). Von einigen Metallen dagegen (Eisen, Nickel, Platin z. B.) lassen sich Amalgame nur ; oder selbst gar nicht erhalten.

wendung: Aus Zinnamalgam besteht die metallische Belegung gewöhnlichen Glasspiegel; Amalgame von Kupfer, Cadmium, Silber en zum Plombiren der Zähne; mit einem Zink-Zinnamalgame bestreicht Reibkissen der Elektrisirmaschinen. — Das reine Quecksilber dient ich für Thermometer, Barometer und andre wissenschaftliche Instru-in erheblichen Massen benutzt man dieses Metall behufs Ausbeutung Silbererze.

Die Verbindungen des Quecksilbers

ın sich im allgemeinen mehr denen der unedlen Metalle an, daher wir cksilber diesen und nicht den edlen Metallen anreihen.

. **Quecksilber und Sauerstoff** ergeben die den Oxyden des Kupfers hend zusammengesetzten Verbindungen: *Quecksilberoxyd* HgO und *beroxydul* Hg_2O.

1) *Quecksilberoxyd* HgO. Wenn man Quecksilber bei einer seinem Siedepunkt nahen Temperatur längere Zeit der Luft aussetzt, so überzieht sich die Oberfläche mit rothen Schuppen von Quecksilberoyd. Viel bequemer erhält man es aus salpetersaurem Quecksilberoxyd (oder -oxydul), indem man dieses behutsam erhitzt, so lange noch rothe Dämpfe entweichen. Das so dargestellte Oxyd ist ein krystallinisches Pulver von lebhaft ziegelrother Farbe, die beim Erhitzen verübergehend in dunkelbraun übergeht. — Versetzt man eine Lösung von Quecksilberchlorid mit Natronlauge, so entsteht ein gelber Niederschlag von Quecksilberhydroxyd, der schon beim Trocknen an der Luft unter Abgabe von Wasser amorphes Quecksilberoxyd als zartes gelbes Pulver zurücklässt.

Dass schon in schwacher Glühhitze das Quecksilber in seine Bestandtheile zerfällt, ist uns bereits bekannt (§§ 8; 105). In Wasser ist es kaum merklich löslich, von Säuren wird es zu Quecksilberoxydsalzen gelöst. Es ist sehr giftig. — *Quecksilberhydroxyd*, die eigentliche Basis der Quecksilberoxydsalze, ist im reinen Zustand nicht darstellbar, da es sich, wie erwähnt, sehr leicht in Quecksilberoxyd und Wasser zersetzt.

2) *Quecksilberoxydul* Hg_2O wird aus Quecksilberoxydulsalzen durch Kalilauge als schwarzes Pulver gefällt. Es ist sehr wenig beständig und zerfällt in gelinder Wärme, auch schon durch die Wirkung des Sonnenlichts in Quecksilberoxyd und Quecksilber. Von ihm leiten sich die Quecksilberoxydulsalze ab; die wirkliche Basis, das Hydroxydul ist nicht bekannt.

823. Quecksilber und Schwefel: Die Verbindungen entsprechen den beiden Oxyden.

1) *Quecksilbersulfid* HgS ist in einer amorphen, schwarzen und in einer krystallinischen, rothen Modification bekannt: a) Das schwarze Quecksilbersulfid lässt sich durch anhaltendes Zusammenreiben von Quecksilber und [redacted]

ksilbersulfid ist in Wasser, Schwefelalkalien und verdünnten Säuren)slich und von fast allen anderen Schwefelmetallen dadurch unter- dass es auch durch kochende Salpetersäure kaum angegriffen wird. sser löst es zu Quecksilberchlorid.

ecksilbersulfür Hg_2S entsteht aus Quecksilberoxydulsalzen durch ıg von Schwefelwasserstoff oder Schwefelammonium; es ist unlöslich, ınd zerfällt schon bei schwachem Erwärmen in das Sulfid und freies r.

Quecksilbersalze.

Das Quecksilber bildet zwei Reihen von Salzen: Oxydul- und ;e; beide entsprechen denen des Kupfers, doch sind auch die Queck- ulsalze verhältnissmässig beständig. In den Oxydulsalzen verhält Quecksilber 1werthig, in den Oxydsalzen 2werthig; erstere werden als Mercuro-, letztere als Mercuri-Verbindungen bezeichnet. ıs" ist der ältere lateinische Name für Quecksilber.)

ksilberchlorid $HgCl_2$. Diese unter dem Namen Quecksilber- oder Aetzsublimat bekannte, höchst giftige Verbindung erhält man lösen von Quecksilberoxyd in Salzsäure, oder von Quecksilber oder in Königswasser. In Fabriken wird es gewöhnlich erzeugt durch ,ines trockenen Gemenges von schwefelsaurem Quecksilberoxyd und

$$SO_4\overset{II}{Hg} + 2NaCl = SO_4Na_2 + \overset{II}{Hg}Cl_2.$$

erbindung hierbei sublimirt, so erklärt sich der obige, alther- Name. — Das Quecksilberchlorid bildet, aus wässriger Lösung rt, weisse rhombische Prismen von oft bedeutender Länge; sublimirt schwere, compacte Masse von krystallinischem Gefüge. Es schmilzt ;ze und verdampft gegen 300°. Löslich in 18 Th. kalten Wassers, ter in kochendem, leicht auch in Weingeist und Aether. Es ist der Wirkung, findet wichtige medicinische Anwendung und dient, ulnisswidriges und Insecten vertilgendes Mittel, zum Conserviren rischer Präparate, sowie zur Darstellung vieler Quecksilberver- . — Reducirende Substanzen verwandeln das Chlorid in

ksilberchlorür Hg_2Cl_2. Dieses bildet sich z. B. durch Einwirkung hlorür auf Sublimatlösung, wobei es seiner Unlöslichkeit halber als ederschlag ausfällt*). Der nämliche wird erhalten, wenn man eine ›n salpetersaurem Quecksilberoxydul mit Salzsäure versetzt. Im itellt man die Verbindung meist auf andere Weise dar, näm- ı Erhitzen von Quecksilberchlorid mit metallischem Quecksilber Hg = Hg_2Cl_2), oder von schwefelsaurem Quecksilberoxydul mit

$$SO_4\overset{I}{Hg_2} + 2NaCl = SO_4Na_2 + \overset{I}{Hg_2}Cl_2.$$

---

n Ueberschuss von Zinnchlorür bewirkt vollständige Reduction und daher den weissen Niederschlag in einen grauen von metallischem r (§ 808).

Das hierbei sublimirende Quecksilberchlorür bildet eine gelblichweisse, faserig Masse, zerrieben ein weissliches Pulver. Es verflüchtigt sich ohne schmelzen. Quecksilberchlorür bildet unter dem Namen Calomel eins d wichtigsten Arzneimittel, ist in Wasser und verdünnten Säuren so gut unlöslich und daher weit weniger giftig, als Sublimat. Mit Alkalien färbt sich schwarz und verräth sich dadurch als ein Oxydulsalz des Quecksilbe

Quecksilberjodid HgJ_2 ist eine ebenso schöne wie interessante Ve bindung, ebenfalls höchst giftig, obgleich in Wasser nahezu unlöslich. lässt sich durch Zusammenreiben von Jod mit Quecksilber als rothes Pulv erhalten, bequemer durch Fällung einer Quecksilberchloridlösung mit J kalium. Der Niederschlag ist im ersten Moment gelb, nimmt aber in wenig Augenblicken eine unvergleichlich schön hochrothe Färbung an. Er w sowohl von Quecksilberchlorid- als auch von Jodkaliumlösung leicht a genommen und kann aus der letzteren Flüssigkeit in dunkelrothen Krystal erhalten werden. — Wenn man rothes Quecksilberjodid erhitzt, so färbt sich gelb und sublimirt in glänzend goldgelben Krystallblättchen, die ra erkaltet ihre Farbe bewahren. Wird jetzt ein Krystall nur leise erschütt oder mit einer Nadel geritzt, so färbt er sich augenblicklich hochroth, man beobachtet, dass nunmehr die Nachbarkrystalle beginnen, sich selbst bewegen und ihre Farbe in Roth umzuändern, was bald durch die ga Masse geschieht. Diese merkwürdige Erscheinung bietet eines der selten Beispiele rascher Umlagerung der Theilchen bei festen Körpern.

Die Anordnung der Quecksilberjodidmolecüle zu gelben Krystallen hat in höherer Temperatur Beständigkeit; beim Erkalten verharren dieselben in glei sam gezwungener Lage, bis durch eine zufällige Erschütterung der Anstoss Umlagerung gegeben wird; sie gruppiren sich nunmehr in anderer Weise, neuen Krystallen von gänzlich verschiedenem Ansehen. Die rothe Modificat besitzt zwar noch scheinbar die äussere Form der gelben Krystalle, besteht a in Wirklichkeit aus einem Haufwerk sehr kleiner Krystalle ganz anderer staltung. Die rothen Krystalle gehören dem quadratischen, die gelben dage

en sich das *halb-salpetersaure Quecksilberoxydul* $NO_3Hg, HgOH$ hwefelgelbe Farbe und geringe Löslichkeit auszeichnet.

etersaures Quecksilberoxyd $(NO_3)_2\overset{II}{Hg}$ bildet sich durch Oxydation igen Salzes, wenn die (freie Salpetersäure enthaltende) Lösung i längere Zeit der Luft ausgesetzt bleibt. Rascher wird die Um- ; durch kochende Salpetersäure bewirkt, welche auch mit metallischem ›er unmittelbar das Oxydsalz erzeugt. Es ist ebenfalls farblos, ; krystallisirbar und zur Bildung unlöslicher basischer Salze ge- · Sowohl das Oxyd- wie das Oxydulsalz hinterlassen beim Erhitzen uecksilberoxyd.

efelsaures Quecksilberoxydul SO_4Hg_2 erhält man durch Erwärmen von ter Schwefelsäure mit überschüssigem Quecksilber. Seiner Schwer- : halber scheidet es sich als krystallinischer Niederschlag aus, wenn man sung des salpetersauren Quecksilberoxyduls mit Schwefelsäure versetzt.

efelsaures Quecksilberoxyd SO_4Hg bildet sich bei längerem Kochen des alzes (oder direct des Metalles) mit überschüssiger Schwefelsäure als e, fast unlösliche Salzmasse, die beim Erhitzen vorübergehend sich dunkel it Quecksilber zusammengerieben, geht es in das Oxydulsalz über. ines Wasser wird es zersetzt unter Abscheidung eines citrongelben n Salzes $SO_4Hg, 2HgO$, das als „mineralisches Turpeth" in der ade dient. — Die (normalen) Sulfate des Quecksilbers sind beide schmelz- assen sich in höherer Temperatur ohne merkliche Zersetzung sublimiren. lsalz dient zur Bereitung des Aetzsublimats, das Oxydulsalz für die Ge- von Calomel (§ 824).

nsaures Quecksilberoxydul, durch Fällen des salpetersauren Salzes mit rem Kalium zu erhalten, ist ein ziegelrothes Pulver, das beim Glühen nes Chromoxyd liefert (§ 757).

Quecksilberammoniumverbindungen.

Aehnlich wie dies beim Kupfer der Fall, so gehen auch aus den erverbindungen durch Hinzutreten von Ammoniak eigenthümliche en hervor, die man ihrer Zusammensetzung nach als Quecksilber- m-Verbindungen auffassen darf. *Quecksilberammonium* ist „Ammonium", m man sich die Hälfte des Wasserstoffs durch Quecksilber ersetzt Die Mannigfaltigkeit der betreffenden Verbindungen berechtigt zu hme, dass 2 Arten von Quecksilberammonium existiren, je nachdem ksilber 1- oder 2werthig auftritt:

$NH_2\overset{II}{Hg}$	$NH_2\overset{I}{Hg_2}$
Mercuri-ammonium	*Mercuro-ammonium.*

es dieser Radicale konnte für sich dargestellt werden; von den en, zumeist unlöslichen Verbindungen erwähnen wir als die n:

uriammonium-chlorid $(NH_2\overset{II}{Hg})Cl$. Es entsteht als weisser Nieder- enn man eine Lösung von Quecksilberchlorid mit Salmiakgeist ver- bei Chlorammonium gelöst bleibt:

$$\overset{II}{Hg}Cl_2 + 2NH_3 = NH_4Cl + (NH_2\overset{II}{Hg})Cl.$$

indung ist unter dem Namen „weisser Präcipitat" als Arznei- Gebrauch.

Mercuroammonium-chlorid $(NH_2\overset{I}{Hg}_2)Cl$ entsteht, wenn man Queck chlorür mit Salmiakgeist übergiesst, wobei sich dasselbe tief schwarz :

$$\overset{I}{Hg}_2Cl_2 + 2NH_3 = NH_4Cl + (NH_2\overset{I}{Hg}_2)Cl.$$

Merkmale der Quecksilberverbindungen.

827. Alle Verbindungen des Quecksilbers lassen sich in der Hitze weise oder vollständig verflüchtigen. Mit Aetzkalk oder trockner S einem Glasröhrchen erhitzt, geben sie metallisches Quecksilber aus, da an den kälteren Stellen des Glases in glänzenden Tröpfchen verdichtet löslichen Quecksilbersalze sind mehr oder minder stark ätzen sämmtlich heftige Gifte. Gegen Reagentien verhalten sie sich im allge wie folgt:

Kalilauge fällt aus Quecksilberoxydsalzen gelbes Oxyd, aus den C salzen schwarzes Oxydul.

Ammoniak bewirkt in den Oxydsalzen weisse, in den Oxydu schwarze Niederschläge (aus Mercuri- resp. Mercuro-ammoniumverbin bestehend).

Salzsäure gibt mit den Oxydsalzen keinen, mit den Oxydulsalzen weissen Niederschlag von unlöslichem Quecksilberchlorür.

Schwefelwasserstoff gibt mit beiden Arten von Salzen schwarze schläge (Quecksilbersulfid — Quecksilbersulfür).

Kupfer, Messing (auch viele andere Metalle und Legirungen) übe sich in der Lösung von Quecksilbersalzen mit einer grauen Schicl beim Reiben silberglänzend wird und von reducirtem, das Metall amalgami Quecksilber herrührt.

s Wolframsäureanhydrid gewinnt man am besten durch Glühen des ren Ammoniums. — Die wolframsauren Salze entsprechen theils der ebenen Zusammensetzung, theils sind sie complicirter zusammengesetzt; daher ausser der normalen *Wolframsäure* WO_4H_2 noch andere Säuren *säure, Metawolframsäure*) an, die aber für sich nicht beständig sind. — *res Natrium* wird zuweilen benutzt, um Theaterdecorationen, Garderobe- weniger leicht entzündlich zu machen; die damit getränkten Zeuge nn nicht mit Flamme, sondern verglimmen nur langsam.

rührung mit nascirendem Wasserstoff (einem Gemenge von Zink und Schwefelsäure z. B.) verwandelt sich die Wolframsäure in eine sauer- Verbindung von schön blauer Farbe, die wahrscheinlich aus *wolf- Wolfram* besteht.

etallische Wolfram gewinnt man durch Reduction des Wolframsäure- nittelst Wasserstoff bei heftiger Glühhitze. (In gelinderer Temperatur ein *Wolframdioxyd* von kupferähnlicher Farbe.) Das Wolframmetall au, sehr hart und spröde und ausnehmend strengflüssig; an der Luft veränderlich. Das spec. Gew. beträgt über 18. — Wolframhaltiger l neuerdings öfter benutzt, weil das Metall in mancher Hinsicht die ten des Stahls verbessert.

Erwärmen von metallischem Wolfram in überschüssigem Chlor bildet em Säureanhydrid entsprechende *Wolframhexachlorid* WCl_6 als leicht e Masse von violettgrauer Farbe. Ausserdem sind noch andere Chlor- n bekannt. — *Wolframtrisulfid* WS_3 ist eine braune, das *Disulfid* WS_2 zliche Masse; beide in Säuren unlöslich.

52. Molybdän

Mo = 96.

mmen: hauptsächlich als Molybdänglanz (*Schwefelmolybdän* MoS_2) elbbleierz (*molybdänsaures Blei* MoO_4Pb), nirgends aber in grosser Das Metall selbst ist fast silberweiss, glänzend, sehr hart und schwer , wenig veränderlich an der Luft. Spec. Gew. 8,6. Man gewinnt es ction seiner Oxyde oder Chloride mittelst Wasserstoffgas.

äntrioxyd, Molybdänsäureanhydrid MoO_3 erhält man durch Rösten des Schwefelmolybdäns, reiner durch Glühen des molybdänsauren Ammoniums. weisses Pulver, das in der Glühhitze schmilzt und in glänzenden ublimirt. Das Molybdänsäureanhydrid löst sich in Wasser und Säuren leicht in Kalilauge, Natronlauge oder Ammoniak zu molybdänsauren

änsäure MoO_4H_2 erhält man als weissen Niederschlag, wenn man die nes molybdänsauren Salzes mit Salpeter- oder Salzsäure versetzt. Sie er nur schwierig, leicht aber in überschüssigen Säuren löslich; desgl. in Flüssigkeiten zu molybdänsauren Salzen. Am bekanntesten davon ist

änsaures Ammonium $MoO_4(NH_4)_2$. Es krystallisirt in farblosen Prismen, er leicht löslich und hinterlässt beim Glühen Molybdänsäureanhydrid. — von der normalen Molybdänsäure sich ableitenden Salzen kennt man von complicirterer Zusammensetzung (polymolybdänsaure Salze). — werth für die Molybdänsäure ist, dass sie mit *Phosphorsäure* (auch mit) eigenthümliche Doppelverbindungen eingeht, welche ebenfalls noch haften von Säuren besitzen. So kennt man z. B:

ormolybdänsäure $PO_4H_3, 10MoO_3$, eine in Wasser lösliche, krystallisirbare von schön gelber Farbe. Mit Alkalien und mit Ammoniak gibt sie liche Salze. Versetzt man eine durch Salpetersäure stark sauer ge- ung von molybdänsaurem Ammonium mit Phosphorsäure (oder einem uren Salz) so bildet sich ein gelber Niederschlag von

ormolybdänsaurem Ammonium $PO_4(NH_4)_3, 10MoO_3$. Die Entstehung rdünnten Säuren so gut wie unlöslichen Niederschlags gestattet, noch ringe Spuren von *Phosphorsäure* mit Sicherheit zu entdecken, sowie auch

die analytische Trennung derselben von anderweitigen Substanzen (vergl. — Man hat jedoch zu beachten, dass *Arsensäure* sich ganz ähnlich verhält

Ausser dem Molybdäntrioxyd existiren noch niedere Oxydationsstufe *Molybdändioxyd* MoO_2, *Molybdänsesquioxyd* Mo_2O_3, die jedoch weniger b sind. — Löst man Molybdänsäure in Salzsäure auf und fügt Zink hinzu, sich durch die reducirende Wirkung des Wasserstoffs (ähnlich wie bei V eine lebhaft blau gefärbte Verbindung: wahrscheinlich *molybdänsaures* M

Molybdäntrisulfid MoS_3 bildet sich als dunkelbrauner Niederschlag, w eine salzsaure Lösung von Molybdänsäure mit Schwefelwasserstoff sättigt hört zu den säurebildenden Sulfiden. — Wichtiger ist *Molybdändisulfid* Mo als Molybdänglanz natürlich vorkommt und das gewöhnliche Materia Gewinnung der übrigen Verbindungen abgibt. Der Molybdänglanz, auch blei genannt, ist ein blaugraues Mineral, das dem Graphit ähnlich s früher damit oft verwechselt wurde. Es ist übrigens schwerer als Gra gibt sich beim Erhitzen an der Luft (durch Entwicklung von Schwef sofort als eine Schwefelverbindung zu erkennen.

Molybdän und *Chlor* vereinigen sich in mehreren Verhältnissen zu t lichen, theils unlöslichen, mehr oder minder leicht krystallisirbaren und in sublimirenden Verbindungen.

---

829. Vanadin, Tantal, Niobium sind ebenfalls Metalle von säure Charakter; ihre Säureanhydride sind nach der allgemeinen Formel M_2O_5 zu gesetzt und daher dem Anhydrid der Phosphorsäure vergleichbar.

53. Vanadin oder Vanadium

$V = 51{,}3$

findet sich zwar sehr sparsam aber in ziemlicher Verbreitung und zwa sächlich als Begleiter von Eisenerzen. Das seltne Mineral Vanadinbl das Bleisalz der Vanadinsäure. — Das Metall ist nur in Form eines Pu kannt, weissgrau, von dem spec. Gew. 5,5 und äusserst schwer schmelz der Luft erhitzt, verbrennt es zu

Vanadinpentoxyd, Vanadinsäureanhydrid Vd_2O_5. Dasselbe ist eine roth braun gefärbte Masse, in Glühhitze schmelzbar und krystallinisch erstarr löst sich in Wasser sehr wenig, leichter in Säuren, mit röthlicher Farbe

[redacted]

...andioxyd (*Titansäureanhydrid*); das sogen. Titaneisen ist *titansaures Eisen*. ...eine Mengen dieser und anderweitiger Titanverbindungen finden sich nicht selten ... Eisenerzen, in den Basalten und anderen Silicatgesteinen.

Das Element selbst wird als eisengraues Pulver erhalten und scheint seinen ...genschaften nach zwischen den Metallen und Metalloïden in der Mitte zu stehen. ...nliches gilt von seinen Verbindungen, welche einerseits mit denen des *Zinns*, ...dererseits mit denen des *Siliciums* Aehnlichkeit besitzen und gewissermassen den ...bergang zwischen diesen beiden Elementen vermitteln. — Von den Sauerstoff...bindungen des Titans am genauesten bekannt ist das

Titandioxyd TiO_2. Es findet sich, in verschiedenen Systemen krystallisirt, in ... oben genannten Mineralien, bildet im reinen Zustand ein weisses, in Wasser, ...kalien und Säuren (ausgenommen Flusssäure) unlösliches Pulver. Es verhält ... (wie das entsprechend zusammengesetzte Zinnoxyd) als ein vorwiegend säure...lendes Oxyd und wird daher gewöhnlich *Titansäureanhydrid* genannt. Durch ...sammenschmelzen mit ätzenden Alkalien erhält man daraus titansaure Salze. ... ihren Salzen in geeigneter Weise abgeschieden, gewinnt man die 4basische ...säure TiO_4H_4 in Gestalt eines weissen amorphen, in Wasser unlöslichen ...vers, dass bei schwachem Erhitzen Wasser verliert und eine 2basische *Meta-...säure* TiO_3H_2 hinterlässt. Beim Glühen verbleibt Titandioxyd. — Starken ...ren gegenüber vermag die Titansäure auch als schwache Basis sich zu be...nen, doch sind die so zu erhaltenden Salze meist sehr unbeständig. — Ein dem ...ndioxyd entsprechendes

Titandisulfid TiS_2 lässt sich durch Glühen des Oxydes in Schwefelkohlenstoff...pf darstellen.

Titanchlorid $TiCl_4$ gewinnt man (nach Analogie der Siliciumverbindung, § 530) ...h Erhitzen des mit Kohle gemengten Dioxyds im Chlorstrome. Es ist eine ...ose, stark rauchende Flüssigkeit, ähnlich den Chloriden von Silicium und ..., und zersetzt sich mit Wasser sogleich unter Bildung von Chlorwasserstoff ... Abscheidung von Titansäure.

Titanfluorid $TiFl_4$, eine Flüssigkeit von ähnlichen Eigenschaften, destillirt über, ... man eine Mischung von Titandioxyd und Flussspath mit Schwefelsäure ...rmt. — Durch Auflösen von Titandioxyd in Flusssäure gewinnt man eine der ...iumverbindung (§ 529) entsprechende

Titanfluorwasserstoffsäure $TiFl_4,2HFl$, welche mit Basen gut krystallisirbare ..., z. B. *Titanfluorkalium* $TiFl_4,2KCl$ erzeugt.

Das Titan gehört zu den wenigen Elementen, welche mit grosser Verwandt...ft zum **Stickstoff** begabt sind. Wird Titandioxyd in trocknem Ammoniakgas ...üht, so erhält man *Stickstofftitan* TiN_2 als eine feuerbeständige Verbindung ... kupferähnlicher Farbe. Es existiren ähnliche Verbindungen von etwas ab...hender Zusammensetzung. — In den Schlacken der Eisenhohöfen findet man ...eilen kupferrothe, stark glänzende Würfel, die früher für metallisches Titan, ...rhin für Stickstofftitan angesehen wurden, genaueren Untersuchungen zufolge ... eine Verbindung von *Stickstofftitan mit Cyantitan* vorstellen.

2. Edle Metalle.

831. Sie oxydiren sich an der Luft weder bei gewöhnlicher Temperatur, ... beim Glühen oder Schmelzen*) und sind bei keiner Temperatur im ...de, das Wasser zu zersetzen. Ihre nur auf Umwegen zu erhaltenden ...le geben schon in schwacher Hitze den Sauerstoff vollständig ab. Ausser ... allgemein bekannten Metallen *Silber* und *Gold* gehören hierher nur *Platin* ... einige ihm nahestehende. — Das Quecksilber, welches wir seiner Analogie ... dem Kupfer halber bei den unedlen Metallen betrachteten, wird ebenfalls ...ig den edlen zugezählt (§ 820).

*) Bei feiner Zertheilung machen einige hiervon eine Ausnahme, s. Osmium.

57. Silber

(Argentum)

Ag = 108.

832. Vorkommen: Das Silber findet sich nicht selten gediegen u dann meistens in draht-, haar- oder baumförmigen Massen. Am häufigs trifft man es mit Schwefel, oder mit Schwefel und Arsen, Schwefel und An mon gemeinschaftlich verbunden: so in den Mineralen Silberglanz Ag dunkles Rothgültigerz SbS_3Ag_3, lichtes Rothgültigerz AsS_3Ag Die sehr complicirt zusammengesetzten Fahlerze enthalten ausser Silb noch Kupfer, Eisen, Zink etc. in Verbindung mit Schwefel und Arsen o Schwefel und Antimon. Das natürliche Schwefelblei: Bleiglanz ist immer auch silberhaltig (§ 794). — Seltnere Mineralien sind Chlor-, Br und Jodsilber, Silberamalgam u. a. m.

Die Gewinnung des Metalles aus den oft nur wenig Silber enthalten Erzen wird auf verschiedene Weise bewerkstelligt. Bei der Verhüttung bl reicher Erze, des Bleiglanzes z. B., geht Silber in das metallische Blei über und wird aus diesem durch Abtreiben gewonnen (§ 794). — Bleifr oder zu bleiarme Erze pflegt man unter Zusatz von *Kochsalz* zu rösten, wo sich Schwefelsilber und ein Theil der begleitenden Schwefelmetalle in Chlor verwandeln. Die Abscheidung des Silbers aus der so erhaltenen chlorsilbe haltigen Masse geschieht nach zweierlei Methoden:

a) Bei dem Amalgamationsverfahren bewirkt man durch Zusatz v *Eisen*-Abfällen eine Reduction des *Chlorsilbers* zu metallischem Silber. Wi hierauf die Masse in rotirenden Fässern mit *Quecksilber* zusammengebrach so löst dieses das feinzertheilte Silber zu einem flüssigen Silberamalgam a welches seiner Schwere halber zu unterst sich ansammelt. Durch Erhitz des Amalgams in passenden Destillirapparaten gewinnt man das Quecksilb

nen ist) mit Soda zusammenschmelzt. Kohlensaures Natrium und Chlortzen sich in Chlornatrium und kohlensaures Silber um, welch' letzteres der Hitze sogleich in Kohlendioxyd, Sauerstoff und metallisches Silber

$$2AgCl + CO_3Na_2 = 2NaCl + 2Ag + CO_2 + O.$$

;enschaften: Das Silber besitzt von allen Metallen die weisseste ınd den lebhaftesten Glanz. Es hat das spec. Gew. 10,5, ist sehr ·idig und dehnbar und lässt sich daher in sehr feine Drähte aus- zu höchst dünnen Blättchen ausschlagen. Es schmilzt gegen 1000° C., :h im geringsten zu oxydiren; doch absorbirt geschmolzenes Silber mechanischer Weise) ziemlich viel Sauerstoff, der im Moment des ·ns wieder entweicht und ein eigenthümliches Spritzen, das sogen. en des Silbers veranlasst. An gewöhnlicher Luft und im Wasser nen unveränderlich, schwärzt sich das Metall sehr bald in Berührung vefelwasserstoffhaltigen Ausdünstungen. Salzsäure ist ohne Wirkung; säure und concentrirte kochende Schwefelsäure lösen das Metall zu lzen leicht auf.

:. **Legirungen des Silbers.** Vollkommen reines Silber findet nur mische Geräthschaften (Tiegel, Schalen etc.) Anwendung; für die des täglichen Lebens wird das an sich zu weiche Metall zur Erzielung r Härte mit *Kupfer* legirt. Der Kupfergehalt kann bis zu $^1/_4$ betragen, ; weisse Farbe merklich zu beeinträchtigen. Den aus kupferreicheren ıer röthlich erscheinenden Legirungen gefertigten Gegenständen pflegt der Oberfläche die Farbe des reinen Silbers zu ertheilen, indem man ı vorhergegangenem Ausglühen kurze Zeit in kochende Schwefelsäure ıt, wodurch die äusseren Schichten von Kupfer befreit werden (Weiss-

r Gehalt der Silbermünzen ist jetzt in den meisten Ländern zu 90 pCt. nd 10 pCt. Kupfer gesetzlich bestimmt. (Die früher bei uns gebräuch- Scheidemünzen: Silbergroschen etc. enthielten nur etwa 20 — 25 pCt. Für Silbergeräthe, Schmuckgegenstände u. s. w. besteht meist die Vorlass der wirkliche Silbergehalt (Feingehalt) durch Stempelung angegeben . Gegenwärtig drückt man den Feingehalt in der Regel nach Tausend- :r Legirung aus. — Früher galt als Verkehrseinheit die „Mark" Silber 34 g), welche in 16 „Loth" eingetheilt wurde, und man bezeichnete den alt durch Angabe des in 1 Mark der Legirung enthaltenen Silbers nach (12 löthiges Silber besteht demnach zu $^{12}/_{16}$ = 750 pM., 13 löth. Silber zu 312,5 pM. aus wirklichem Silber.

ɔerplattirte Waaren werden aus mit sehr dünnem Silberblech enem Kupfer hergestellt. Nicht hiermit zu verwechseln ist die :he

l. **Versilberung,** welche den Zweck hat, fertigen Gegenständen pfer, Messing, Neusilber u. s. w. das äussere Ansehn des Silbers zu n. Die früher sehr gebräuchliche Feuerversilberung wurde bewerkstelligt, dass man die sorgfältig gereinigten Gegenstände mit nalgam einrieb und nachher das Quecksilber durch Erhitzen verjagte. wegen der Schädlichkeit der Quecksilberdämpfe die Gesundheit der r gefährdende Verfahren ist jetzt fast völlig verdrängt durch die ische Versilberung, *welche zugleich* den Vortheil bietet, dass sich

die Stärke des Silberüberzugs auf das genaueste bemessen lässt. Sie geschicht ganz nach Art der galvanischen Verkupferung (§ 816), nur mit dem Unterschied, dass statt des Kupfervitriols geeignete Silbersalze in Anwendung kommen.

Salpetersaures od. schwefelsaures Silber sind nicht ohne weiteres verwendbar, weil aus der Lösung dieser Salze, sobald sie mit einem unedlen Metall in Berührung kommt, metallisches Silber als unzusammenhängendes Pulver sich niederschlagen würde. Dieser Uebelstand tritt nicht ein bei den *Cyan*-verbindungen des Silbers, und solche werden daher ausschliesslich benutzt; eine geeignete Versilberungsflüssigkeit erhält man z. B. durch Auflösen von 3 Th. salpetersaurem Silber und 7,5 Th. Cyankalium in 700 Th. Wasser. Der zu versilbernde Gegenstand wird mit dem negativen Poldraht einer schwachen galvanischen Kette verbunden; als positive Elektrode wählt man am besten ein Silberblech, das dann in der Flüssigkeit allmählich sich auflösend, dieselbe auf gleicher Concentration erhält.

Durch gewisse organische Substanzen aus seinen Verbindungen reducirt, lässt sich das Silber auch auf Glas als zusammenhängender Ueberzug niederschlagen, was man neuerdings zur Herstellung von Silberspiegeln in Ersatz der Quecksilberspiegel benutzt. Eine derartige Versilberungsflüssigkeit erhält man z. B. durch Vermischen einer ammoniakalischen Lösung von salpetersaurem Silber mit einer weinsaures Kalium und salpetersaures Silber enthaltenden Lösung.

Verbindungen des Silbers.

835. Silber und Sauerstoff. Abgesehen von einem sehr unbeständigen Suboxyd (Ag_4O) kennt man die Verbindungen: *Silberoxyd* Ag_2O und *Silberhyperoxyd* Ag_2O_2.

Silberoxyd Ag_2O. Aus den Lösungen der Silbersalze fällt Kalilauge nicht, wie man erwarten dürfte, das Hydroxyd des Metalls, sondern reines Silberoxyd als graubraunen Niederschlag, der getrocknet ein etwas dunkleres amorphes Pulver darstellt. Es ist in Wasser nicht ganz unlöslich und färbt angefeuchtetes rothes Lackmuspapier blau. Hierin und in der Fähigkeit

[redacted]

Silbersulfid Ag_2S. Am bequemsten erhält man dasselbe durch Fällung Silbersalze mit Schwefelwasserstoff. Die Entstehung dieser schwarzgeзten Verbindung ist auch die Ursache, wesshalb blankes Silber an schwefelsserstoffhaltiger Luft oder in Berührung mit schwefelhaltigen organischen stanzen (Eiern, Zwiebeln etc.) bald dunkel anläuft. Das Schwefelsilber in Wasser, Alkalien und verdünnten Säuren unlöslich und wird selbst ch kochende Salpetersäure nur schwierig zersetzt.

Im Mineralreich findet sich Silbersulfid als Silberglanz (Glaserz), soauch mit anderweitigen Sulfiden zu Sulfosalzen vereinigt. Es gehören in u. a. die wichtigen Silbererze: lichtes Rothgültigerz AsS_3Ag_3 o *Schwefelarsen-Schwefelsilber* oder *„sulfarsenigsaures Silber"*, vergl. § 419) dunkles Rothgültigerz SbS_3Ag_3 (*Schwefelantimon-Schwefelsilber* = *lfantimonigsaures Silber"*, vergl. § 436[1]).

Das sogenannte „oxydirte Silber" für Schmuckgegenstände etc. ist nichts eres als oberflächlich geschwefeltes Silber.

Salze des Silbers.

Mit Sicherheit bekannt sind nur von dem gewöhnlichen Silberoxyd Ag_2O sichitende Silbersalze, in denen das Silber (ähnlich den Alkalimetallen) 1werthig irt.

837. *Chlorsilber, Silberchlorid* $AgCl$ bildet sich durch directe Einung von Chlorgas auf Silber, wird aber weit leichter erhalten, indem man Lösung von salpetersaurem Silber (auch andrer löslicher Silbersalze) mit *rwasserstoff* oder irgend einem löslichen Chlormetalle versetzt, wobei das lich unlösliche Chlorsilber als weisser, käsig-flockiger Niederschlag sich scheidet.

Es ist in verdünnten Säuren gleichfalls unlöslich, wird jedoch von concentrirter säure oder Kochsalzlösung in merklicher Menge aufgenommen und löst sich leicht in wässrigem Ammoniak, sowie in den Lösungen der unterschwefligen Alkalien und von Cyankalium. — Trocknes Chlorsilber absorbirt in der te Ammoniakgas in reichlicher Menge und lässt dasselbe in gelinder Wärme der entweichen.

Das Chlorsilber schmilzt noch unter der Glühhitze und erstarrt beim Erlten zu einer schneidbaren, hornartig durchscheinenden Masse (daher der ere Name Hornsilber); in sehr hoher Temperatur verflüchtigt es sich ne Zersetzung. — In Berührung mit gewissen Metallen (namentlich Eisen er Zink) wird feuchtes Chlorsilber zu pulverförmigem Silber reducirt. enso erhält man metallisches Silber, wenn Chlorsilber mit Soda, Pottasche r kohlensaurem Calcium zusammengeschmolzen wird (§ 832).

Interessant und von hoher praktischer Wichtigkeit ist die Zersetzung s Chorsilbers durch das Licht. Der frisch gefällt rein weisse Niederschlag bt sich am gewöhnlichen Tageslicht langsam, im directen Sonnenlicht rasch lett und schliesslich fast schwarz. Dieser Vorgang beruht auf einer theilisen Reduction des Silberchlorids zu feinzertheiltem Silber, welches, wie t alle Metalle, in diesem Zustande dunkel erscheint.*) Sehr beschleunigt d diese Reduction durch die Gegenwart organischer Substanzen. Tränkt

---

*) Nach anderen Angaben soll hierbei auch ein chlorärmeres Silberchlorür gelet werden.

man Papier erst mit Kochsalzlösung und dann mit salpetersaurem Silb schlägt sich Chlorsilber in der Masse des Papiers nieder und dieses wi durch ausnehmend lichtempfindlich. Es beruht hierauf die wichtig wendung des Chlorsilbers in der

838. Photographie, deren Wesen hier nur kurz angedeutet werden Bedeckt man ein Chlorsilberpapier mit einer auf durchscheinendem Papier l lichen Zeichnung (einem Kupferstich, Holzschnitt oder dergl.) und setzt das dem Licht aus, so schwärzt sich das Chlorsilber um so stärker, je ungehin das Licht hinzutreten kann, und man erhält eine Copie der Zeichnung, welc dunkelsten Stellen des Originals in Weiss, die hellsten in Schwarz — üb aber völlig getreu — wiedergibt („negatives Bild"). Beim Verweilen am würde ein solches Bild durch nachträgliche Schwärzung sehr bald wiede schwinden, wenn man nicht Sorge trägt, das noch unveränderte Chlorsilb dem Papier zu entfernen. Es geschieht dies durch Waschen mit einer I von unterschwefligsaurem Natron oder Cyankalium, welche das unveränderte silber rasch auflöst, auf die geschwärzten Stellen dagegen nicht einwirkt. schliesslich das Papier mit reinem Wasser abgespült und getrocknet, so g man ein sogen. fixirtes Bild, das im Licht sich nicht weiter ändert. Das Negativbild lässt sich (wenn in geeigneter Weise durchscheinend gemach wieder benutzen, um auf frischem Chlorsilberpapier neue und beliebig viel vielfältigungen zu erzeugen, wobei sich natürlich die Schattirung der Zei abermals umkehrt und mithin nunmehr dem Originale völlig entsprechende tive) Bilder erzielt werden.

Die photographische Aufnahme von Gegenständen unterscheidet sich v beschriebenen Verfahren im Princip nur dadurch, dass man das Negativb andere Weise gewinnt, nämlich mit Hülfe der Camera obscura. Die Gl der Camera lässt auf dem dahinter befindlichen Schirm (einer matten Gl bekanntlich ein verkleinertes und auf den Kopf gestelltes Bild der vor de befindlichen Gegenstände erscheinen. — Lässt man dies Bild statt auf den Schirm auf ein lichtempfindliches Chlorsilberpapier fallen, so wirkt es gen

[redacted]

t oxydirbaren Substanzen sind im Stande, Chlor-, Brom- und Jodsilber zu ertheiltem und daher schwarz erscheinendem Silber zu reduciren, und eigenlicherweise geschieht dies um so rascher, je stärker die genannten Silberverungen vorher belichtet worden waren. Wird daher die Entwicklung im tigen Moment unterbrochen, und die Platte mit Wasser abgespült, so erscheinen den Lichtpartieen des Originals entsprechenden Stellen der Platte von reich- niedergeschlagenem Silber dunkel und undurchsichtig, die andern dagegen, wo ig oder gar keine Reduction stattfand, heller und mehr oder minder durchinend, und man gewinnt auf diese Weise sehr kräftig gezeichnete Bilder. — ndem man sodann dieses Negativbild durch unterschwefligsaures Natron fixirt, Wasser gewaschen und schliesslich durch einen durchsichtigen Lacküberzug zu leichter Beschädigung geschützt hat, kann dasselbe zur Herstellung posir Bilder auf Chlorsilberpapier zu beliebig wiederholten Malen benutzt werden.

Anmerkung: Die Zersetzung der Silbersalze wird, wie dies von den meisten nischen Lichtwirkungen gilt (§ 237), fast ausschliesslich hervorgebracht durch stärker brechbaren (blauen, violetten und sogen. ultravioletten) Strahlen, gegen z. B. die gelben und rothen so gut wie wirkungslos sind. Es zeigt dies darin, dass Chlorsilberpapier hinter blauem Glase sehr rasch sich schwärzt, er einem gelben dagegen ganz unverändert bleibt. Etwas entsprechendes achtet man beim Photographiren von farbiges Licht reflectirenden Gegenden. Hierdurch erklärt sich die scheinbar befremdliche Thatsache, dass gelbe der auf der Photographie sehr dunkel, blaue dagegen unverhältnissmässig hell wiedergeben; erstere nämlich verändern durch den von ihnen ausgehenden treflex das Jodsilber der Negativplatte nur wenig, letztere sehr stark, welches ältniss auf dem positiven Bilde natürlich sich umkehrt. — Gewöhnliches Lamcht bringt (da es an Strahlen höchster Brechbarkeit arm ist) keine merkliche nderung der Silbersalze hervor. Elektrisches Licht, Magnesiumlicht, ebenso Licht von in Stickoxyd verbrennendem Schwefelkohlenstoff (§ 467) können gen mit Erfolg behufs Aufnahme von Photographieen benutzt werden.

839. *Bromsilber* AgBr ist dem Chlorsilber zum Verwechseln ähnlich, aber rieriger löslich in Salmiakgeist und minder rasch am Licht sich schwärzend. gewinnt es durch Fällung einer Silbersalzlösung mit Bromkalium.

Jodsilber AgJ. Versetzt man eine Lösung von salpetersaurem Silber mit kalium, so erhält man einen käsigen Niederschlag von Jodsilber, der sich von sonst sehr ähnlichen Chlor- und Bromsilber durch hellgelbe Farbe und beie vollständige Unlöslichkeit in Salmiakgeist unterscheidet. Das Jodsilber wärzt sich am Licht erst nach längerer Zeit, wird aber schon durch kurze Betung in der Weise verändert, dass es nachher durch chemische Reductionstel leicht reducirt wird. Hierauf beruht seine wichtige Anwendung in der otographie (s. oben). — Chlor-, Brom- und Jodsilber finden sich auch als seltne erale, ersteres unter dem Namen Hornsilber oder Silberhornerz.

Cyansilber AgCy erhält man als weissen, dem Chlorsilber ähnlichen Niederlag, wenn man eine Lösung von salpetersaurem Silber mit Blausäure versetzt. ist am Licht unveränderlich, in verdünnten Säuren unlöslich, leicht in Salmiakist und ebenso in Cyankaliumlösung. Im letztern Falle bildet sich eine krystallibare Doppelverbindung *Kalium-Silbercyanid* AgCy,KCy, welche zur galvanischen silberung (s. o.) besonders geeignet ist. Verdünnte Säuren fällen aus diesem ppelsalz Cyansilber aus, indem nur das Cyankalium (unter Entwicklung von säure) zersetzt wird.

840. *Salpetersaures Silber* NO_3Ag (*Höllenstein*). Dieses am meist gebrauchte Silbersalz wird durch Auflösen von reinem Silber in mässig co centrirter Salpetersäure und Abdampfen zur Krystallisation dargestellt.

Auch aus kupferhaltigem Silber (Silbermünzen) lässt sich reiner Silbersalpe erhalten, wenn man die Lösung zur Trockne verdampft und so lange geli erhitzt, bis die anfangs stark schäumende Masse ruhig fliesst und nicht mehr rot Dämpfe entwickelt. Da nämlich das salpetersaure Kupfer durch Hitze w leichter zersetzt wird, als das Silbersalz, so erhält man auf angegebene Weise Gemenge von Kupferoxyd und salpetersaurem Silber, aus welchem letzteres du Auslaugen mit Wasser rein zu gewinnen ist.

Das salpetersaure Silber krystallisirt wasserfrei in farblosen rhombisc Tafeln, ist in Wasser äusserst leicht löslich und schmilzt bei mässiger Hi ohne Zersetzung. Stärker erhitzt geht es unter Sauerstoffentwicklung nächst in salpetrigsaures Silber über; in der Glühhitze wird auch die zerstört und es bleibt nur metallisches Silber. Das in gelinder Hitze g schmolzene und in Form kleiner Stangen gegossene Salz, wie es gewöhnl im Handel vorkommt, führt den Namen Höllenstein und dient in d Chirurgie als wichtiges Aetzmittel. Sehr beträchtliche Mengen werden v den Photographen verbraucht.

Salpetersaures Silber allein wird durch Licht nicht verändert, bei Gegenwa organischer Substanzen jedoch findet bald Reduction zu metallischem Silber stat Daher die schwarzen Flecke, welche das Salz auf der Haut, auf Wäsche u. s. erzeugt, sowie auch die Anwendung von Höllensteinlösung als Zeichentinte. Die durch feinzertheiltes Metall bewirkte Schwarzfärbung lässt sich durch die gewöh lichen Waschmittel nicht beseitigen, wohl aber durch eine Lösung von Cyankaliu oder gefahrloser durch aufeinanderfolgende Behandlung mit Jodlösung und unte schwefligsaurem Natron.

Schwefelsaures Silber SO_4Ag_2 wird durch Auflösen von Silber in heisser co centrirter Schwefelsäure gewonnen und ist in Wasser schwer löslich. Es krystallisi isomorph mit wasserfreiem Natriumsulfat.

Kohlensaures Silber CO_3Ag_2 ist als gelblich-weisser Niederschlag durch Ve mischen von salpetersaurem Silber mit Sodalösung zu erhalten.

Phosphorsaures Silber PO_4Ag_3 entsteht als eigelber Niederschlag beim Ver

[redacted]

58. Gold

(Aurum)

Au = 197.

842. Vorkommen und Gewinnung. Das Gold trifft man in der [Na]tur fast ausschliesslich gediegen, bisweilen ganz rein, öfter in Vermischung [mi]t Silber. Es findet sich — mitunter in regulären Krystallen, häufiger in [dra]htförmigen Gestalten oder in Körnern — eingesprengt in Quarz und quarz[ha]ltigem Gestein, sowie in den durch Verwitterung desselben entstandenen [Sa]nd- und Schuttmassen. Spuren von Gold sind in fast jedem Flusssand [ent]halten. Da grössere Stücke nur selten vorkommen, so gewinnt man das [Me]tall aus dem goldführendem Sande oder dem zerkleinerten Gestein durch [Au]schlämmen mit Wasser, welches die leichteren Theile unter Zurück[la]ssung der schweren Goldkörner hinwegführt. Die vollständige Trennung [wir]d schliesslich durch Einschmelzen bewirkt, oder aber durch Schütteln mit [Qu]ecksilber, wodurch man ein goldhaltiges Amalgam gewinnt, aus dem man [du]rch Destillation das Gold abscheidet.

Chemische Verbindungen des Goldes sind in der Natur weit seltener: [es] findet sich mit *Tellur* im Schrifterz (hauptsächlich in Siebenbürgen) und [in] sehr kleiner Menge als Bestandtheil mancher Kiese und Bleierze.

Da dass natürliche Gold fast immer Silber enthält, und umgekehrt auch [da]s Silber oft goldhaltig ist, so ist die Scheidung dieser Metalle von Wichtig[ke]it. Die Scheidung (das Affiniren) des Goldes geschieht durch Behandlung [mit] Salpetersäure oder kochender Schwefelsäure, wobei das Silber (auch etwa [vor]handenes Kupfer etc.) in Lösung geht, das unangreifbare Gold dagegen [zu]rückbleibt. Da die Trennung nur dann eine vollständige ist, wenn das [Silb]er in der Mischung bedeutend vorherrscht, so müssen goldreichere Le[gir]ungen zuvor mit ausreichend Silber zusammengeschmolzen werden.

Eigenschaften: Wegen seiner hochgelben Farbe, des prächtigen [Gla]nzes, seiner grossen Veränderlichkeit und anderer werthvoller Eigen[sch]aften bei relativ sparsamem Vorkommen hat man das Gold nicht mit Un[rec]ht den „König" der Metalle genannt. Das reine Gold ist sehr weich [(ni]cht viel härter als Blei) und ausserordentlich dehnbar. Es lässt sich zu [fe]infeinen Drähten ziehen und zu äusserst dünnen Blättchen ausschlagen. [Letz]tere sind nicht ganz undurchsichtig, sondern lassen das Licht mit grün[lich]blauer Farbe durchschimmern. Das spec. Gewicht beträgt 19,3. Gold [sch]milzt etwas über 1000° C. und leuchtet dabei mit meergrüner Farbe; im [Kna]llgasgebläse verfliegt es und vergoldet eine darüber gehaltene Glas- oder [Met]allplatte.

Die chemischen Verwandtschaften des Goldes sind meist sehr gering: [Mi]t Sauerstoff oder Schwefel vereinigt es sich niemals direct, ziemlich leicht [da]gegen mit Chlor. Keine der gewöhnlichen Säuren ist im Stande Gold auf[zu]lösen, es geschieht dieses nur durch freies *Chlor* enthaltende oder [en]twickelnde Flüssigkeiten. Eine solche (und zugleich das beste uud ge[bräu]chlichste Lösungsmittel) ist das aus Salzsäure und Salpetersäure ge[mis]chte Königswasser (§ 248). — Die Goldverbindungen werden schon

durch schwaches Erhitzen wieder zersetzt; reducirende Substanzen scheiden mit Leichtigkeit das Metall daraus ab.

843. Goldlegirungen. Zu Schmucksachen, Münzen etc. verwendet man niemals ganz reines Gold, das seiner Weichheit halber zu rasch sich abnutzen würde. Zur Vermehrung der Härte legirt man es mit Kupfer, mit Silber oder auch mit beiden Metallen zugleich.

Die deutschen Goldmünzen bestehen aus 90 pCt. Gold und 10 pCt. Kupfer. Der Goldgehalt von Legirungen wird jetzt (wie beim Silber) allgemein nach Tausendsteln angegeben. Früher rechnete man nach der „Mark" Gold, theilte diese in 24 „Karat" und drückte den Feingehalt in Karaten pro Mark der Legirung aus. Für Schmucksachen dient meistens 14 karätiges Gold, d. i. also eine Legirung welche zu $^{14}/_{24}$ (= $^{583}/_{1000}$) ihres Gewichts aus wirklichem Golde besteht.

Beträchtliche Mengen von Gold nehmen die verschiedenen Arten der **Vergoldung** in Anspruch. Für Gegenstände von Holz, Buchbinderarbeiten etc. bedient man sich sehr dünner Goldblättchen, welche durch mechanisches Andrücken, Reiben oder Pressen befestigt werden. — Auf Glas und Porzellan wird feines (durch Eisenvitriol gefälltes) Goldpulver mittelst eines flüssigen Bindemittels aufgetragen und durch darauf folgendes Brennen befestigt. — Um metallene Gegenstände mit Gold zu überziehen, bedient man sich theils der Feuervergoldung, theils und zwar häufiger der galvanischen: in beiden Fällen ist das Verfahren dem der Versilberung völlig entsprechend (§ 834).

Eine sehr einfache, freilich auch minder dauerhafte Art der Vergoldung wird dadurch erreicht, dass man das betreffende Metall mit in Aether gelöstem Goldchlorid einreibt.

Verbindungen des Goldes.

844. Gold und Sauerstoff lassen sich nur auf Umwegen vereinigen; die Verbindungen sind sehr unbeständig und ohne praktische Bedeutung.

1) *Goldoxyd* Au_2O_3 (*Goldsäureanhydrid*). Dieses schwach säurebildende Oxyd bleibt als braunes Pulver zurück, wenn man *goldsaures Magnesium* (s. u.) mit starker Salpetersäure zusammenbringt. Bei gelindem Erwärmen, sowie auch am Tageslicht zerfällt es in seine Bestandtheile.

[redacted]

845. Gold und Schwefel: 1) *Goldsulfid* AuS_2 wird als brauner Niederlag ausgeschieden, wenn man in eine Lösung von Goldchlorid Schwefelsserstoff einleitet. Die Verbindung ist in Wasser und Säuren unlöslich; lich in den Sulfiden der Alkalimetalle, mit welchen dieses säurelende Sulfid krystallisirbare Sulfosalze erzeugt. Goldsulfid zerfällt schon schwachem Erhitzen in seine Bestandtheile. — 2) *Goldsulfür* Au_2S ist e noch weniger beständige Verbindung.

Gold und Tellur finden sich, in wechselnden Verhältnissen vereinigt, in seltnen Mineralen Schrifterz und Blättertellur (zugleich stets Tellurber enthaltend).

846. Goldsalze. Es existiren Oxyd- und Oxydulsalze des Goldes; von den Reihen sind fast nur Haloïdsalze bekannt, die Sauerstoffsalze sind sehr nig beständig und grossentheils gar nicht darstellbar.

Goldchlorid $AuCl_3$ (richtiger vielleicht Au_2Cl_6). Diese am meisten gechte Goldverbindung wird durch Auflösen von Gold in Königswasser darstellt. Durch vorsichtiges Eindampfen der Lösung bis zum Verschwinden sauren Geruchs gewinnt man das Goldchlorid als rothbraune krystallihe Masse, die an der Luft schnell zerfliesst und in Wasser, Weingeist Aether äusserst leicht löslich ist. Auf etwa 150° erhitzt, geht das Salz r Entwicklung von Chlor in *Goldchlorür* über; in stärkerer Hitze verbleibt es Gold.

Freie Salzsäure enthaltende Goldchloridlösung gibt beim Verdunsten goldbe Krystallnadeln eines „sauren Chlorides", dass als *Wasserstoff-Goldchlorid* Cl_3HCl zu betrachten ist. — Mit Chloriden der Alkalimetalle bilden sich leicht llisirbare Doppelsalze, z. B. *Natrium-Goldchlorid* $AuCl_3,NaCl + 2H_2O$, welches mit Kochsalz versetzter Goldlösung in gelben, luftbeständigen Prismen geen und statt des (weniger gut krystallisirenden) einfachen Salzes öfter bet wird.

Fast alle anderen Metalle, beispielsweise auch Silber, scheiden aus den ngen obiger Salze metallisches Gold aus, das in diesem feinzertheilten Zu eine schön dunkelbraune Farbe besitzt. Die Photographen machen hiervon rauch, um den von metallischem Silber grauschwarz erscheinenden Bildern h Eintauchen in Goldchloridlösung einen mehr bräunlichen Farbenton zu geben nen" der Bilder). — Nächstdem dient Goldchlorid zuweilen als Medicament, e zur Herstellung der meisten übrigen Goldpräparate.

Goldchlorür $AuCl$ bleibt bei schwachem Erhitzen des Goldchlorids (s. o.) als liches Pulver zurück. Es ist in kaltem Wasser unlöslich, mit heissem zerlegt ch schnell in Goldchlorid und metallisches Gold. In Glühhitze wird es vollig zersetzt. — *Goldjodür* AuJ besitzt ähnliche Eigenschaften; das Jodid ist t unbeständig.

Goldcyanür $AuCy$ ist ein unlösliches Pulver; *Goldcyanid* $AuCy_3$ ein lösliches . Leichter als die einfachen Cyanverbindungen gewinnt man deren Doppelrbindungen mit Cyankalium, welche beide in Wasser löslich und gut krystallisirr sind. — *Kalium-Goldcyanid* $AuCy_3,KCy + 2H_2O$ krystallisirt in farblosen feln beim Verdunsten einer mit Cyankalium vermischten Goldchloridlösung. — e Cyanverbindungen des Goldes dienen bei der galvanischen Vergoldung.

847. Merkmale der Goldverbindungen. Die Goldverbindungen sind rchweg so unbeständig, dass sie schon bei schwachem Glühen unter Abidung des reinen Metalls zersetzt werden. Fast alle leicht oxydirbaren . Chlor aufnehmenden) Substanzen scheiden aus goldhaltigen Flüssign metallisches Gold in Pulverform ab. Versetzt man eine Goldchlorid-

lösung mit *Eisenvitriol* oder *Eisenchlorür*, so bilden sich Eisenoxyds
das reducirte Gold fällt als ein feiner, dunkelbrauner Niederschl
kommen aus. (Die trübe Flüssigkeit erscheint bei durchfallendem Li
grün, ähnlich wie sehr dünnes Blattgold dies thut.)

Da Kupfer und andere Metalle durch Eisenvitriol nicht reducirt w
hat man hierin ein gutes Mittel, um aus dem gewöhnlichen, kupferhaltig
des Verkehrs chemisch reines Gold zu gewinnen.

Bringt man sehr verdünnte Goldlösungen mit *Zinnchlorür* z
(vergl. § 803), so bildet sich ein purpurrother (bei grösserer Conc
braunrother) Niederschlag, welcher auch in Säuren unlöslich ist
Goldpurpur genannte Substanz besteht aus *Gold*, *Zinn* und *Sauer*
sitzt aber, wie es scheint, eine wechselnde und noch nicht mit S
ermittelte Zusammensetzung. — Der Goldpurpur hat die Eigenscha
Schmelzen mit Glas demselben eine prachtvoll rubinrothe Farb
theilen, die aber merkwürdigerweise erst zum Vorschein kommt, so
die bereits erkaltete Glasmasse langsam wieder anwärmt. Die Ursac
Färbung (welche übrigens auch durch einige andere Goldverbindunge
wird und wozu äusserst geringe Mengen hinreichen) ist noch nic
klärt, doch macht man davon für die Glas- und Porzellanmalerei e
tige Anwendung.

---

59. Platin

Pt = 198.

848. Vorkommen, Gewinnung: Das Platin kommt aussc
gediegen vor und zwar unter ganz ähnlichen Verhältnissen wie Gold
sächlich im Sande der Flüsse. Es ist weniger verbreitet und wird
[redacted]

›r jetzt nur Platin enthaltenden Flüssigkeit kann man durch erneuete mit Salmiak etc. dasselbe ganz rein erhalten.

starkes Pressen und Hämmern bei oft wiederholtem Ausglühen der Platinschwamm in eine compacte Metallmasse verwandeln, und s früher die ausschliessliche Art der Verarbeitung. Jetzt, da man t, auch grössere Quantitäten Platin mittelst eigens construirter ›n zu schmelzen, kommt meist dass gegossene Metall zur Ver-.

ıschaften: Das Platin hat (im compacten Zustand) eine silber-loch etwas ins Graue ziehende Farbe, starken Metallglanz, grosse und Dehnbarkeit. Es ist das schwerste aller bekannten Elemente: Gew. beträgt 21,5.*) Im gewöhnlichen Ofenfeuer ist Platin durch-nelzbar, erweicht aber in heftiger Gluth und kann dann ähnlich geschweisst werden. Im Knallgasgebläse ist es leicht schmelzbar etwas flüchtig.

latin besitzt in hohem Grade die Fähigkeit, Gase mittelst der Ober-uziehen und in verdichtetem Zustand zurückzuhalten. Die Eigen-t sich um so deutlicher, je poröser, resp. je feiner zertheilt das . — Der in oben geschilderter Weise zu erhaltende Platin-ı nimmt aus der Luft beträchtliche Mengen von *Sauerstoff* auf und ı als kräftiger Sauerstoffüberträger. Wir sahen z. B., dass Wasser-Berührung damit sich entzündet (§ 127); dass Schwefeldioxyd sich ·art desselben zu Schwefeltrioxyd oxydirt (§ 315). — Aehnliche ten zeigt in noch erhöhtem Masse das Platinschwarz (Platin-i. äusserst fein pulverförmiges und daher rein schwarz erschei-ıtinmetall, wie es durch Reductionsmittel aus gewissen Platinver-sich abscheiden lässt. (Man erhält es z. B. durch Erwärmen einer ·idlösung mit Kalilauge und Weingeist.) Platinschwarz vermag an ›ein 200faches Volum Sauerstoff zu absorbiren und wird dadurch höchst energischen Oxydationsmittel. Mit starkem *Weingeist* be-›xydirt es diesen unter Erglühen zu *Essigsäure* und kann selbst ng herbeiführen. — Compactes Platin (Blech, Draht u. s. w.) wirkt weniger kräftig, vermag aber ebenfalls lebhafte Oxydationsvor-veranlassen, wenn es etwas erhitzt wird. Eine glühende Spirale m Platindraht fährt fort zu glühen, wenn man sie mit den Dämpfen r oder Alkohol in Berührung bringt (so über dem Docht einer geblasenen Spirituslampe); die Entwicklung eigenthümlich sauer Produkte beweist, dass hierbei Oxydationen stattfinden.

ıisches Verhalten; Anwendung. Das Platin selbst erleidet bei ıten, wie es scheint rein mechanischen Sauerstoffabsorption (richtiger tion", § 46, Anmerk. 2) nicht die geringste Veränderung; weder ılicher Temperatur, noch beim Glühen und Schmelzen wird es im oxydirt. Da es auch allen (einfachen) Säuren widersteht, so ist es

---

dium und Osmium stehen dem Platin im spec. Gew. fast gleich; eine jener beiden Metalle besitzt ein spec. Gew. von über 22 und ist die ıller bekannten Substanzen.

für die Anfertigung chemischer Geräthschaften wie Schalen, Tiegel etc trefflich geeignet. Grössere Platinkessel benutzt man in Schwefelsäurefal (§ 321). — Freies Chlor, Königswasser greifen das Platin an und lö unter Bildung von *Platinchlorid*. Auch ätzende Alkalien wirken auf Metall ein und dürfen daher nicht in Platingefässen geglüht werden.

Sehr sorgfältig endlich sind diese zu hüten vor Berührung mit schmel Metallen, sowie auch mit *Phosphor*, *Arsen*, *Antimon*, da die genannten Subst mit dem an sich so strengflüssigen Platin schon in gelinder Hitze zusa schmelzen und rasche Durchlöcherung der Gefässe verursachen. — Von Pl legirungen hat übrigens nur das iridiumhaltige Platin praktische Bede insofern es wegen noch grösserer Widerstandsfähigkeit häufig statt reinen P verarbeitet wird.

Verbindungen des Platins.

849. Platin und Sauerstoff geben wenig beständige Verbindunge denen des Goldes in vieler Hinsicht sich annähern.

1) *Platinoxyd* PtO_2 erhält man durch vorsichtiges Erhitzen des Hyd als schwarzes Pulver, das in der Hitze sehr leicht in seine Bestandtheile z

Platinhydroxyd PtO_4H_4 (*Platinsäure*). Versetzt man eine Lösung von chlorid $PtCl_4$ mit Natriumhydroxyd (Natronlauge), so entstehen Chlornatriu Platinhydroxyd; letzteres tritt aber zugleich mit überschüssigem Aetznat einem Salze: *platinsaurem Natrium* zusammen, das in der Flüssigkeit gelöst Fügt man jetzt Essigsäure hinzu, so bildet sich lösliches essigsaures Natriu Platinhydroxyd (da es auf die schwache Essigsäure nicht wirkt) kommt al brauner Niederschlag zum Vorschein. Beim Erhitzen wird es wie angegeb setzt. — Das Platinhydroxyd hat einen Doppelcharakter: mit stärkeren S erzeugt es Platinoxydsalze, mit starken Basen platinsaure Salze. — *Plati Kalium und Natrium* z. B. lassen sich direct aus Platinhydroxyd und Kali Natronlauge darstellen; sie bilden sich ferner, wenn man metallisches Plat Aetzkali oder Aetznatron schmelzt, wobei das Metall, wie erwähnt, sta gegriffen wird. — Mit *Ammoniak* bildet das Platinhydroxyd kein derartiges sondern dem Knallgold (§ 844) ähnliches Knallplatin von heftig explodi Eigenschaften.

2) *Platinoxydul* PtO hinterbleibt als graugefärbte, leicht zersetzliche Su [redacted]

:e, was häufig vorkommt, dunklere Färbung, so rührt das von beiem Platinchlorür oder von fremden Metallen her.) — Mit den Chlor Alkalimetalle und mit Chlorammonium gibt Platinchlorid krystalliDoppelsalze, die meistens durch Schwerlöslichkeit ausgezeichnet sind: *iumplatinchlorid* $PtCl_4,2KCl$ bildet sich beim Vermischen der nicht nnten Lösungen von Platinchlorid und Chlorkalium (oder auch anderer — wenn Salzsäure zugegen) als ein gelber krystallinischer Niederler aus kleinen regulären Octaëdern besteht. Das Salz ist in Wasser ren nur wenig, leicht aber in Aetzkali löslich; in Alkohol und Aether ich so gut wie gar nicht. Beim Glühen hinterlässt es ein Gemenge illischem *Platin* und *Chlorkalium*. — Die Entstehung obigen Niederist von besonderem Werth für den Nachweis des Kaliums in seinen ıngen (§ 588) und für dessen quantitative Scheidung von dem sonst chen Natrium.

moniumplatinchlorid $PtCl_4, 2NH_4Cl$ erhält man als einen der vorigen ıng ganz ähnlichen Niederschlag, wenn man Platinchloridlösung mit versetzt. Die Verbindung, meist kurzweg *Platinsalmiak* genannt, st beim Glühen reines Platin in Form von Platinschwamm. um-, Rubidium-, auch Thalliumverbindungen geben gleichfalls dem Kalium- ›rid sehr ähnliche, aber noch schwieriger lösliche Niederschläge. — *atinchlorid* $PtCl_4,2NaCl$ ist dagegen leicht löslich (§ 618) und ebenso Verbindungen von Calcium, Magnesium u. a.

tinchlorür $PtCl_2$ bildet sich, wenn man Platinchlorid auf etwa 200° erhitzt, bis es aufhört Chlor zu entwickeln. Braunes Pulver, in unlöslich, in Salzsäure mit rothbrauner Farbe sich lösend. In stärkerer fällt es in seine Bestandtheile.

h das Platinchlorür bildet Doppelsalze, die aber mehrentheils löslich sind. *odid* und *Platinjodür* entsprechen im allgemeinen den Chlorverbindungen.

ncyanür $PtCy_2$, ein unlösliches hellgelbes Pulver, ist hauptsächlich damerkenswerth, dass es mit den Cyaniden der Alkalien und alkalischen hr charakteristische Doppelsalze bildet, welche sämmtlich krystallisiren tens ein prachtvolles Farbenspiel zeigen. Die Krystalle des *Magnesiumürs* $PtCy_2,MgCy_2$ z. B. erscheinen bei auffallendem Lichte prächtig in (wie die Flügeldecken der Goldkäfer) mit tiefblauem Schiller, bei ındem Licht aber je nach der Axenrichtung blut- und carminroth. — inlich sind diese Verbindungen nicht wirkliche Doppelsalze, sondern ngen eines eignen Radicals „*Platincyan*", den Ferrocyanverbindungen ergleichbar. — Man kennt u. a. auch eine mit stark sauren Eigenschaften *Platincyanwasserstoffsäure*.

. **Platinammoniumverbindungen, Platinbasen.** Aehnlich wie bei nd Quecksilber (§§ 818; 826), so gehen auch aus Platinverbindungen und eigenthümliche Stoffe hervor, die man sich dahin zu deuten hat, dass n befähigt ist, einen Theil des Wasserstoffs in dem Radicale Ammonium ten. Wir können auf die bezüglichen Verbindungen, deren man eine Anzahl von zum Theil sehr complicirter Zusammensetzung dargestellt t näher eingehen, und es sei nur bemerkt, dass einige derselben den r sehr kräftiger Basen (daher „Platinbasen") besitzen.

Merkmale der Platinverbindungen. Die Platinverbindungen sind ig beständiger, als die des Goldes. Die meisten geben schon in Hitze metallisches Platin. Aehnlich dem Gold wird das Platin ch fast alle anderen Metalle aus seinen Lösungen gefällt. Eisenvitriol

bewirkt erst nach längerem Kochen Abscheidung des **Metalls**, **dagegen** er folgt die Reduction der Platinsalze sehr leicht durch gewisse **organische** Stoffe (*Alkohol*, *Traubenzucker* u. a.) bei Gegenwart ätzender Alkalien. Das Platin fällt dabei als sehr feines schwarzes Pulver („Platinmohr") nieder. — Sehr charakteristisch für das Platin sind die gelben, schwerlöslichen Niederschläge, welche *Chlorkalium* und *Chlorammonium* in den Lösungen seiner Oxydsalze erzeugen. (§ 851). — Schwefelwasserstoff fällt aus Platinsalzen in der Kälte nur langsam, rascher beim Erwärmen schwarzes, unlösliches Schwefelplatin.

---

854. Von den übrigen sogen. **Platinmetallen** erwähnen wir nur deren wichtigste Eigenschaften; über das Vorkommen dieser seltenen Elemente gilt das bei Platin gesagte.

60. Palladium.

Pd = 106.

Palladium sieht äusserlich dem Platin sehr ähnlich, ist aber leichter schmelzbar und von weit geringerem spec. Gew. (11,8). Es wird nicht nur durch Königswasser, sondern auch von Salpetersäure und heisser Schwefelsäure gelöst. An der Luft erhitzt, läuft es oberflächlich an, wird aber in stärkerer Hitze wieder ganz blank*).

Das Palladium besitzt die merkwürdige Eigenschaft, *Wasserstoff* reichlich zu absorbiren. Selbst das compacte Metall vermag sein 600faches Volum Wasserstoffgas aufzunehmen, infolge dessen es sich nach Raum und Gewicht ansehnlich vergrössert. Am raschesten geht die Absorption bei 100° C. vor sich. Mit Wasserstoff gesättigtes Palladium erhält man am leichtesten, wenn man bei der elektrolytischen Zersetzung des Wassers (§ 136) als negative Elektrode dieses Metall wählt.

Das Wasserstoffpalladium ist keine chemische Verbindung, sondern verhält sich in jeder Hinsicht wie eine Metalllegirung, woraus man auf eine metallähnliche Natur des Wasserstoffs schliessen darf. **) Wasserstoffpalladium wirkt vermöge des lose darin enthaltenen Wasserstoffs (ganz ähnlich wie dieses Element

Palladiumjodür PdJ_2 ist schwarz und in Wasser ganz unlöslich.

Salpetersaures $(NO_3)_2Pd$ und *schwefelsaures Palladiumoxydul* SO_4Pd sind wesentlich beständiger, als die Sauerstoffsalze des Platins und lassen sich durch Auflösen des Metalls in heisser Salpeter- oder Schwefelsäure darstellen.

61. Iridium

Ir = 197.

855. Das Metall kommt an Aussehen und spec. Gew. dem Platin sehr nahe, ist aber strengflüssiger, härter und spröder. Reines Iridium wird selbst von Königswasser nicht angegriffen, wohl aber, wenn es mit viel Platin legirt ist. Iridiumhaltiges Platin wird seiner grössern Dauerhaftigkeit halber für die Anfertigung von Tiegeln, Schwefelsäurekesseln etc. dem reinen Platin oft vorgezogen. — Die Verbindungen des Iridiums sind denen des Platins im allgemeinen sehr ähnlich und meist auch von analoger Zusammensetzung. (Doch kennt man auch ein *Iridiumsesquioxyd* Ir_2O_3; ein Chlorid Ir_2Cl_6 u. s. w.)

Iridiumchlorid $IrCl_4$ gibt mit Chlorkalium, Chlorammonium etc. schwerlösliche Doppelsalze, welche denen des Platins isomorph sind. *Ammonium-Iridiumchlorid* $IrCl_4,2NH_4Cl$ hinterlässt beim Glühen Iridiumschwamm.

62. Rhodium

Rh = 104.

Dies nur in sehr geringer Menge im Platinerz vorkommende Element theilt die meisten Eigenschaften des Iridiums, ist aber bedeutend leichter (spec. Gew. = 12,1) und nicht spröde, sondern dehnbar. Seine Verbindungen entsprechen fast durchweg denen des Iridiums.

63. Osmium

Os = 200.

856. Das Osmium ist selbst in der Hitze des Knallgebläses nicht schmelzbar; man kennt es nur in Form eines Pulvers oder einer schwach gesinterten Masse. Spec. Gew. = 21,3. In fein zertheiltem Zustand verbrennt das Metall beim Glühen zu flüchtigem Osmiumtetroxyd und weicht daher in dieser Beziehung von den eigentlich edlen Metallen etwas ab. — Seine Verbindungen sind grossentheils denen des Platins und Iridiums ähnlich zusammengesetzt; die beständigste und für dieses Metall vorzüglich charakteristisch ist jedoch

Osmiumtetroxyd OsO_4, auch *Osmiumsäureanhydrid**) genannt, da es sich als ein entschieden säurebildendes Oxyd verhält. Es bildet sich, wenn feinzertheiltes Osmium an der Luft, in Sauerstoff oder auch in einem Strom feuchten Chlorgases zum Glühen erhitzt wird. Die Verbindung unterscheidet sich von allen bisher betrachteten Metalloxyden durch ihre grosse Flüchtigkeit. Sie schmilzt bereits unter 100°, siedet bei wenig höherer Temperatur und sublimirt in farblosen Nadeln. Sie besitzt einen sehr starken, chlorähnlichen Geruch und greift Augen und Nase aufs heftigste an. — Osmiumtetroxyd ist in Wasser leicht löslich, und es kann diese Flüssigkeit als eine Lösung von *Osmiumsäure* angesehen werden, die aber als solche nicht darstellbar ist. Dagegen existiren Salze, z. B. *Osmiumsaures Kalium*, eine krystallinische, in Wasser lösliche Substanz. — Die wässrige Lösung der Osmiumsäure dient häufig bei mikroskopischen Untersuchungen.

*) Wird auch zuweilen als „Ueberosmiumsäureanhydrid" bezeichnet, da noch ein sauerstoffärmeres Säureanhydrid OsO_3 zu bestehen scheint.

64. Ruthenium

Ru = 104.

Es besitzt nur das spec. Gew. 11,4, steht aber seinem sonstigen V nach zwischen Iridium und Osmium ungefähr in der Mitte. Es ist äusserst schmelzbar und kaum löslich in Königswasser. — Von seinen Verbindu das dem Osmiumtetroxyd analoge, gleichfalls leicht flüchtige *Rutheniumtetrox* (*Ruthensäureanhydrid*) am meisten bemerkenswerth.

Anhang: Glas und Thonwaaren.

857. Glas. Unter Glas im weitesten Sinne versteht man durch Sc erzeugte, unverbrennliche Massen, welche durchaus amorph, in der Kälte l spröde erscheinen, in der Glühhitze dagegen — noch vor dem eigentlichen zen — erweichen und eine zähe plastische Beschaffenheit annehmen. Dur sind die meisten, aber nicht alle Gläser. — Chemisch betrachtet sind si anderes als Salze oder Gemenge von Salzen, und zwar sind die eigentliche tisch allein verwendbaren Gläser in der Hauptsache stets Silicate.*)

Nie fehlende Bestandtheile und gleichsam die Grundlage aller gebräu Glasarten sind *kieselsaure Alkalien.* — Kieselsaures Kalium oder kie Natrium für sich geben (wie wir aus §§ 584; 614 wissen) eine in Wasser durch Säuren sehr leicht zersetzbare Masse: das Wasserglas. — Wa gewöhnlichen Leben „Glas" nennen und wegen seiner grossen Widerstands gegen Wasser und sonstige Lösungsmittel so hoch schätzen, bildet sich er zu dem kieselsauren Alkali noch andere Silicate hinzukommen.

Das für die meisten Zwecke erwünschte farblose Glas setzt man a *saurem Alkali* und *kieselsaurem Calcium* zusammen, oder auch für gewisse aus kieselsaurem Alkali und *kieselsaurem Blei.* — Farbige Gläser gewi [redacted]

chemische Einflüsse. Es wird auch französisches Glas genannt und dient als gangbarste Sorte für Hohlglas (Flaschen, Trinkgläser etc.) und Tafelglas (Fensterscheiben); in reinster Form auch für optische Zwecke (Crownglas). — Oft kommt auch eine Mischung von Kali- und Natronglas zur Verwendung, so z. B. bei Spiegelscheiben.

3) Kali-Bleiglas. Es ist noch weicher und leicht-flüssiger, als die vorige Sorte, hat höheres spec. Gewicht, gibt schönen Klang und besitzt ausgezeichneten Glanz bei sehr bedeutendem Lichtbrechungsvermögen. Hierher gehören das gewöhnlich sogenannte Krystallglas, das für optische Zwecke unersetzbare Flintglas*) und der noch bleireichere Strass, das gewöhnliche Material für künstliche Edelsteine.

4) Farbige Gläser. Hierunter entfallen sehr verschiedene Glasarten. Das ordinäre Bouteillenglas ist nicht absichtlich gefärbt, sondern verdankt dies einer zufälligen Beimengung von *Eisen*. Es ist seinem Wesen nach Natron-Kalkglas, enthält aber, da man der Wohlfeilheit wegen unreine Rohmaterialien verwendet, stets beträchtliche Mengen von Eisen, so wie auch Magnesium und Aluminium. Die grüne Farbe des Flaschenglases rührt von Eisenoxydul, die braune von Eisenoxyd her (§ 744). — Absichtlich gefärbte Gläser erzeugt man durch Zusatz kleiner Mengen gewisser Metalloxyde, welche sich in der schmelzenden Masse zu charakteristisch gefärbten Silicatverbindungen auflösen. So ertheilen die Oxyde von *Kobalt* eine tiefblaue, *Chrom* eine smaragdgrüne, *Uran* eine gelbgrüne, *Mangan* eine violette Färbung; *Kupferoxydul* gibt eine hochrothe, *Gold* eine prachtvoll rubinrothe Farbe. Als Grundmasse des zu färbenden Glases dient in der Regel (z. B. für bunte Scheiben, farbiges Hohlglas etc.) das gewöhnliche Natron-Kalkglas; zur Nachahmung von Edelsteinen benutzt man das leichter schmelzende und lebhafter glänzende Bleiglas. — Das Milch- oder Beinglas der Lampenglocken ist ein an sich farbloses Glas, das in Folge eines Zusatzes von Knochenasche milchartig durchscheint. *Zinnoxyd* (welches sich ebenfalls in dem schmelzenden Glase nicht auflöst) benutzt man, um dasselbe ganz undurchsichtig weiss, porzellanartig erscheinen zu lassen; derartiges Glas — meist leichtflüssiges Bleiglas — führt den Namen Email und wird oft durch andere Oxyde noch weiter gefärbt.

859. Zur Erläuterung der **Glasfabrikation** mag es genügen, die Herstellung des gewöhnlichen weissen Glases hier kurz zu besprechen. Als Rohmaterialien verwendet man *Kieselsäure(anhydrid)* in Form von gewöhnlichem weissen Sand oder Quarzpulver; Calcium in Form von *kohlensaurem Calcium* (Marmor, Kreide, gewöhnlicher Kalkstein), Kalium oder Natrium in Form von *Pottasche* oder *Soda***). — Die zerkleinerten und gut getrockneten Materialien werden in grossen Tiegeln (Glashäfen) von feuerfestem Thon, deren mehrere im Glasofen beisammenstehen, durch starkes Glühen zusammengeschmolzen. Die in Folge der Zersetzung der kohlensauren Salze anfangs stark aufschäumende Masse wird bei möglichst gesteigerter Hitze so lange in Fluss gehalten, bis sie ganz klar und dünnflüssig und möglichst frei von Blasen erscheint. Nachdem eine auf der Oberfläche sich sammelnde schaumige Schicht, die sogen. Glasgalle (von unvermeidlichen Unreinigkeiten herrührend) abgeschöpft worden, schreitet man zur Verarbeitung des Glases.

---

*) Zur Erhöhung des Lichtbrechungsvermögens soll ein Gehalt an *Thallium* (§ 797) sehr günstig wirken. Auch gibt man dem Flintglas meist einen Zusatz von *Borsäure*, um es leichter schmelzbar zu machen.

**) Statt der kohlensauren Alkalien wendet man z. Th. auch die schwefelsauren Salze (insbesondere Glaubersalz) an, da sie wohlfeiler zu beschaffen sind und gleichfalls in der Hitze durch Kieselsäure zersetzt werden.

Bei weitem die meisten Glasgegenstände werden durch Blasen geformt. I
Arbeiter taucht seine Pfeife, d. i. eine mehrere Fuss lange eiserne Röhre, mit d
einen, etwas verdickten Ende in die geschmolzene Glasmasse und bläst den
haftenden Tropfen zu einer Hohlkugel auf, indem er ganz ähnlich verfährt,
wollte er Seifenblasen machen. Durch wiederholtes Anwärmen und erneu
Blasen unter Anwendung einfacher Werkzeuge, Formen u. s. w. werden d
der ursprünglichen Kugel die verschiedenartigsten Gestalten gegeben. Als
spiel hierfür mögen die Figuren 41—45 die allmählige Entstehung einer Fla
erläutern. — Das gewöhnliche Tafel- oder Fensterglas wird ebenfalls stets d
Blasen erzielt, wie dies die Figuren 46—50 veranschaulichen.

Das bei der Verarbeitung vielfach nothwendige Zerschneiden der Glasm
geschieht theils während sie noch weich ist mit der Scheere, theils durch

Fig. 41.

Fig. 42.

Fig. 43.

Fig. 44.

Fig. 45.

auch aus nicht absolut reinen Materialien — der gewöhnliche Sand und
a z. B. enthalten stets etwas Eisen — ein möglichst farbloses Glas zu
bedient man sich **entfärbender** Zusätze. Hierzu geeignet sind im all-
n die Sauerstoff leicht abgebenden Substanzen: wie *Salpeter*, *weisser Arsenik*
unstein. Ihre Wirkung besteht darin, dass sie das stark färbende Eisen-
in das weniger intensiv färbende Eisenoxyd umwandeln. — Bei Braun-
mmt noch hinzu, dass die violette Färbung, welche Mangan dem Glase
die durch Eisenoxyd erzeugte gelbliche fast vollkommen zu compensiren
— Endlich wirken diese Zusätze auch oxydirend auf die etwa vorhandenen
ichen Substanzen, welche in der Hitze verkohlend, dem Glas eine schwärz-
rbe ertheilen würden.

Herstellung bleihaltiger Gläser unterscheidet sich von dem vorstehend
enen Verfahren im wesentlichen nur dadurch, dass man statt des kohlen-
alks *Bleioxyd* (Glätte) oder für die besten Qualitäten auch *Mennige* (§ 786)
et.

). Die fertigen Glasgegenstände müssen durchweg — in einem besonderen
ı — sehr langsam abgekühlt werden, weil sie andernfalls zu sehr dem
gen ausgesetzt sind. Rasch gekühltes Glas kann zwar ziemlich heftiges
mit nicht zu harten Gegenständen und unter Umständen selbst stärkern
turwechsel ganz gut vertragen; aber es zerspringt unfehlbar und oft mit
Gewalt, sobald die äusserste Oberfläche nur eben (durch schwaches Ritzen
rletzt wird. (Beispiele hierfür bieten die bekannten „Bologneser Fläsch-
d „Glasthränen", und ähnlich verhält sich das unlängst so viel empfohlene
s".)

d Glas anhaltend geglüht, so verliert es seine Durchsichtigkeit, wird
artig trübe und ausserordentlich hart (Réaumur'sches Porzellan). Diese
ung der Eigenschaften, die sogen. **Entglasung** geht ohne merkliche Ge-
lerung vor sich und beruht einfach darauf, dass die ursprünglich amorphe
lmählig krystallinischen Zustand annimmt.

ı Schluss folge eine Zusammenstellung von Analysen der gangbarsten
n:*)

Bestandtheile n 100 Theilen.		Weisses Kaliglas (böhmisches)	Weisses Natronglas	Braunes Bouteillenglas	Grünes Bouteillenglas	Krystallglas	Flintglas	Strass
eselsäure	SiO_2	76	74,0	59,7	60,0	53,3	45,2	38,1
li	K_2O	15	—	1,7	—	13,7	11,8	7,9
tron	Na_2O	—	17,0	10,0	5,0	—	—	—
lk	CaO	8	6,4	19,9	20,0	—	—	—
gnesia	MgO	—	—	0,5	5,0	—	—	—
enoxydul	FeO	—	—	—	8,0	—	—	—
enoxyd	Fe_2O_3	—	—	7.0	—	—	—	—
onerde	Al_2O_3	1	2,6	1.2	2,0	—	—	1,0
ioxyd	PbO	—	—	—	—	33,0	43,0	53,0

ach Büchner, Lehrbuch der anorganischen Chemie. — Sämmtliche
eile sind als Oxyde berechnet (vergl. §§ 380; 592).

861. Thonwaaren. Unter Thonwaaren oder **keramischen Waaren** versteht man aus plastischem Thon (§ 716) geformte und durch Glühen (Brennen) erhärtete Gegenstände. Die Verschiedenheiten der Thonwaaren sind hauptsächlich bedingt durch den Grad der Reinheit des Thons und durch die Art der absichtlichen Zusätze. Man kann 5 Hauptsorten von Thonwaaren unterscheiden, welche sich nach 2 Klassen scharf sondern:

A. Nicht poröse Thonwaaren, welche auch im Innern dicht, beinahe glasig erscheinen (1. Porzellan, 2. Steinzeug).

B. Poröse Thonwaaren, welche auf dem Bruche porös und erdig beschaffen sind (3. Steingut, 4. Töpferwaaren, 5. Ziegelsteine).

1) **Porzellan.** Zu dieser edelsten Sorte von Thonwaaren benutzt man den **Kaolin** oder Porzellanthon, d. i. ein reines oder nahezu reines *Aluminiumsilicat* (§ 716). Der im stärksten Ofenfeuer unschmelzbare Kaolin gibt, für sich geglüht, eine wenig feste, poröse Masse. Fügt man aber eine in starker Hitze schmelzbare Substanz, ein „**Flussmittel**" hinzu, so füllt dieses die Poren des Kaolins, und es entsteht eine **halbgeschmolzene**, sehr dichte und feste Masse: das Porzellan. Gewöhnlich überzieht man auch noch die Oberfläche mit einer Schicht des nämlichen Flussmittels und erzeugt dadurch die **Glasur**.

Als Flussmittel für Porzellan dient feingemahlener **Feldspath** nebst etwas **Quarz** und **Gyps**. Diese Materialien werden von vorn herein mit dem fein geschlämmten Porzellanthon aufs innigste vermischt und mit soviel Wasser durchknetet, dass eine zähe plastische Masse entsteht, woraus dann die betreffenden Gegenstände entweder aus freier Hand, oder auf der Töpferscheibe, theils auch mit Hülfe der Drehbank geformt werden. Die an der Luft langsam getrockneten Gegenstände werden sodann — zum Schutz gegen Asche und Staub in thönerne Kapseln eingeschlossen — dem Feuer des Porzellanofens ausgesetzt.

Soll das Porzellan mit Glasur versehen werden, so wird es zunächst nur so stark erhitzt, dass kein wirkliches Schmelzen des Flussmittels, sondern nur ein schwaches Zusammensintern eintritt, so dass die Masse noch sehr porös bleibt.*) Die Glasurmasse (aus der oben erwähnten Mischung von Feldspath, Quarz und Gyps bestehend) wird mit Wasser zu einer milchigen Flüssigkeit angerührt. Die da hinein getauchten porösen Gegenstände saugen das Wasser schnell auf, und die Glasurmasse bleibt als dünne Schicht auf der Oberfläche haften. Nach abermaligem Trocknen wird jetzt zum zweiten Male gebrannt und zwar bei der

echsel zu vertragen ohne zu zerspringen, daher es für Kochgeschirre vorzüglich ch eignet. — Chemischen Angriffsmitteln widersteht das Porzellan noch besser ls Glas.

Zum Bemalen des Porzellans dienen die früher erwähnten glasfärbenden etalloxyde. Zum Färben unter der Glasur sind nur die äusserst feuerbeständigen xyde von *Kobalt*, *Uran* und *Chrom* geeignet. In der Regel werden daher die ntigen Gegenstände auf der Glasur bemalt und zwar in der Weise, dass man ie mit leicht schmelzbarem Glaspulver vermengten und mit Terpentinöl verriebenen Oxyde mittelst des Pinsels aufträgt und nachher durch Aufschmelzen „Einbrennen") bei mässiger Glühhitze befestigt. Aehnlich verfährt man bei der ergoldung.

2) Steinzeug stimmt mit dem Porzellan darin überein, dass es seiner ganzen asse nach dicht, undurchlässig für Wasser, sehr hart und klingend ist. Es nterscheidet sich vom echten Porzellan durch seine meist hellgraue Farbe, weniger ollkommene Glasur und geringere Widerstandsfähigkeit gegen plötzliche emperaturwechsel. Säuren verträgt es sehr gut. — Zu seiner Darstellung dienen e besseren Sorten des gewöhnlichen Thons, dessen nie fehlende fremde Beiengungen als ein natürliches Flussmittel wirken; bei sehr reinem Thon wendet an. um den halbgeschmolzenen Zustand zu erreichen, auch wohl noch Feldspath nd Quarz mit an. Die Glasur des Steinzeugs wird einfach dadurch erzeugt, ss man während des Brennens *Kochsalz* in den Ofen wirft. Das verdampfende ochsalz wird bei Gegenwart von Wasserdampf (aus dem Brennmaterial stammend) urch die Kieselsäure des Thons in der Art zersetzt, dass Salzsäure entweicht nd ein leichtschmelzbares Natrium-Aluminiumsilicat als glasiger Ueberzug auf n Geschirren sich bildet. — Ordinäres Steingut dient allgemein zu Mineralasserkrügen und Säurebehältern, Milchtöpfen, Einmachegefässen u. s. w. Die ineren Sorten (dahin z. B. das Wedgwood der Engländer) dienen auch Luxusgeräthen und sind zuweilen von echtem Porzellan nicht leicht unterheidbar.

3) Steingut oder Fayence ist von Porzellan und Steinzeug wesentlich unterhieden, da es unter der äusserlich weissen Glasur eine mehr oder minder gefärbte, lig poröse Grundmasse besitzt. Die Fabrikation des Steinguts beruht auf der erwendung von plastischen Thonen, welche kohlensauren Kalk und Eisenoxyd reichlich enthalten, dass sie bei der Hitze des Porzellanofens ohne weiteres in uss kommen würden. Man darf daher nur so stark brennen, dass die Masse was zusammensintert und die nöthige Festigkeit erhält. — Auf diesem porösen odukt wird eine leicht schmelzbare Glasurmasse durch nochmaliges Brennen befestigt. Da hier die Glasur nicht allein leicht schmelzbar sein muss, sondern auch e Farbe und innere Beschaffenheit des Materials verdecken soll, so wählt man zu ein durch *Zinnoxyd* milchweiss und undurchsichtig gemachtes Bleiglas, ein genanntes Emailglas. Damit die mit Glasurmasse allseitig überzogenen Gegenände beim Brennen nicht Schaden nehmen, lässt man sie, statt auf der ganzen berfläche, nur auf wenigen Punkten aufruhen, was man durch an der Wandung r Schutzkapseln befestigte thönerne Stifte erreicht. Daher rühren die kleinen arben oder Eindrücke auf der Unterseite von Tellern etc. — In Folge ungleichässiger Wärmeausdehnung wird die Glasur des Steinguts in der Regel bald rissig, ch widersteht sie Säuren u. s. w. viel weniger gut, als es bei Porzellan und einzeug der Fall ist.

4) Töpferwaaren, irdenes Geschirr sind eigentlich nur geringere Qualitäten n Steingut. Sie werden aus weniger feinem Thon (Töpferthon) mit minderer rgfalt gefertigt. Zuweilen lässt man sie unglasirt (Blumentöpfe). Die Glasur

ist immer ein Bleiglas und wird durch ein Gemenge von Bleioxyd mit Sand hervorgerufen, dem man meist auch färbende Metalloxyde: wie Braunstein, Hammerschlag, Kupferasche u. s. w. hinzufügt.

5) Die letzte Klasse von Thonwaaren endlich umfasst die verschiednen Arten von **Ziegelsteinen** (Dachziegel, Backsteine, Drainröhren). Der zu ihrer Bereitung dienende Ziegelthon ist mehr oder minder stark sandhaltig und durch Eisenhydroxyd gelb gefärbt, also gleichbedeutend mit **Lehm** (§ 717). Dadurch, dass beim Brennen des Lehms die gelbe Farbe des Eisenhydroxyds in die rothe des Eisenoxyds übergeht, erhalten die fertigen Ziegel ihre charakteristische Färbung. — Der Eisengehalt ist es zugleich hauptsächlich, wodurch die Feuerbeständigkeit der Thone vermindert wird. Steigt daher die Hitze im Ziegelofen zu hoch, so beginnen die Steine zu schmelzen, oder verglasen doch an der Oberfläche („Klinker").

Zur Herstellung **feuerfester** Steine für Schmelzöfen, für Tiegel, Gasretorten, Häfen für Glas- und Kapseln für Porzellanöfen etc. dient die sogen. **Chamotte**. Diese Masse wird aus sehr eisenarmen und überhaupt möglichst feuerbeständigen Thonsorten durch Brennen erzeugt, wobei man gewöhnlich noch Pulver von alten Chamottsteinen mit untermischt. — Die bekannten **hessischen Tiegel** werden aus einem feuerfesten Thon unter Zusatz von Sand verfertigt. Ohne vollkommen unschmelzbar zu sein, vertragen sie doch sehr bedeutende Hitze und zugleich die raschesten Temperaturwechsel. Eine andere Art sehr dauerhafter Schmelztiegel gewinnt man aus einem Gemenge von feuerfestem Thon und Graphit (Passauer Tiegel).

Theoretische Betrachtungen.

Grundlagen für die Ermittelung der Atomverhältnisse.

862. Nach den im einleitenden Theil gegebenen Erörterungen (§ 22 u. ff.) ist das Atomgewicht eines Elementes der Ausdruck des constanten Gewichtsverhältnisses, nach welchem das Element mit verschiedenen, aber bestimmten Gewichtsmengen der übrigen erfahrungsmässig sich chemisch vereinigt. — Wenn die Vereinigung der Elemente stets nur im einfachen Verhältniss ihrer Atomgewichte erfolgte, so könnte über die Grösse des (relativen) Atomgewichts niemals ein Zweifel obwalten. Da wir jedoch sehr zahlreiche Verbindungen kennen, bei denen die kleinste denkbare Menge (das Molecül) unzweifelhaft mehrere Atome des einen oder des andern Bestandtheils enthält, so ist die Ermittelung der Atomgewichtsgrösse nur unter der Voraussetzung möglich, dass wir die Zahl von Atomen kennen, nach welcher die Vereinigung der Elemente in einem bestimmten Fall vor sich geht (§ 27 u. ff.). Es fragt sich nun, welche Anhaltspunkte wir besitzen, um zu entscheiden, in welchem Zahlenverhältniss die verschiedenen Atome zu chemischen Verbindungen zusammentreten, resp. in welcher Anzahl sie in dem Molecül einer bestimmten Verbindung vorhanden sind. Wenn wir bei unsern bisherigen Betrachtungen diese Zahlen als vorläufig gegeben voraussetzten, so müssen wir nunmehr die Hülfsmittel kennen lernen, welche uns für die Beantwortung derartiger Fragen zu Gebote stehen.

---

863. Wenn zwei Elemente A und B mit einander nur 1 Verbindung zu bilden vermögen, so halten wir uns (wenn nicht besondere Gründe dagegen sprechen) an die einfachste und daher wahrscheinlichste Annahme, dass das Molecül der Verbindung nur 1 Atom jedes Bestandtheils enthalte — wie dies die Formel AB ausdrückt.

Der *Wasserstoff* vereinigt sich mit den sogen. Halogenen: *Chlor*, *Brom* u. s. w. stets nur in einem Verhältniss zu *Chlorwasserstoff*, *Bromwasserstoff* etc.; die einfachste und wahrscheinlichste Annahme ist daher, dass in dem Molecül dieser Verbindungen auf 1 Atom Wasserstoff 1 Atom des Halogens enthalten sei. Unter dieser Voraussetzung geben uns die durch die Analyse ermittelten Gewichtsverhältnisse der Verbindungsbestandtheile ohne Weiteres die Atomgewichte derselben; und wir gelangen (wenn wir das Gewicht des stets in kleinster Menge betheiligten *Wasserstoffs* = 1 setzen) zu den schon früher von uns benutzten Atomgewichten:

$$H = 1;\ Fl = 19;\ Cl = 35{,}5;\ Br = 80;\ J = 127;$$

an deren Richtigkeit zu zweifeln kein Grund vorliegt, und die wir daher zunächst als feststehend annehmen dürfen. — Die nachfolgenden Betrachtungen werden uns lehren, in wie weit diese Zahlen noch durch Thatsachen gestützt werden, und wie sich auf Grund dieser gleichsam fundamentalen Ergebnisse auch die Atomgewichte noch anderer Elemente ermitteln lassen.

---

864. Volumbeziehungen der Gase. Wir haben bei Beschreibung einzelnen Elemente neben sonstiger physikalischer Eigenschaften auch Unterschiede ihres specifischen Gewichts gedacht. Das Gewicht Elemente im Gas- oder Dampfzustand, verglichen mit dem Gewicht gleichen Volums *Wasserstoff* (als des leichtesten Gases) nannten wir die oder Dampfdichte. Rufen wir uns die Dampfdichten in das Gedäch zurück, so lauteten dieselben für die zuletzt erwähnten Elemente wie f

Namen	Zeichen	Atomgewicht	Gewicht von 1 Gas- oder Dampfvolum (Gasdichte)
Wasserstoff	H	1	1
Fluor	Fl	19	?
Chlor	Cl	35,5	35,5
Brom	Br	80	80
Jod	J	127	127

Hieraus das bemerkenswerthe Ergebniss, dass die Gewichtsverhält gleicher Gasvolume genau die nämlichen sind wie die Gewichtsverhält der Atome: oder m. a. W.: Die Dampfdichten dieser Elemente gleich ihren Atomgewichten, wenn man für beiderlei Werthe di Einheit zu Grunde legt.

865. Nehmen wir an, 1 Liter *Wasserstoff* enthalte *x* Atome H, 1 *Chlor* *y* Atome Cl, so haben wir folgende Gewichtsproportionen:

$x\,H : y\,Cl = 1 : 35.5$ (als Verhältniss der Dampfdi

1 Liter Wasserstoff : 1 Liter Chlor

$H : Cl = 1 : 35.5$ (als Verhältniss der Atomgew

mithin $x\,H : y\,Cl = H : Cl$, und daraus folgend

$x = y$ d. h. in Worten:

[redacted]

7. So weit es bis jetzt gelang (mit Hülfe der w. u. zu betrachtenden
en), die relativen Atomgewichte der Elemente und andrerseits ihre
ichten mit genügender Sicherheit zu ermitteln, hat sich herausgestellt,
r § 864 erörterte Satz allgemeine Gültigkeit besitzt: dass nämlich die
ewichte der Elemente ihren Gasdichten gleich sind, wenn
ide auf die nämliche Einheit, z. B. Wasserstoff, bezieht. — Daraus
nach Massgabe des § 865) die weitere Folgerung gezogen werden:
e Volume*) einfacher Gase enthalten die gleiche Anzahl
.

wie weit einzelne Elemente von dieser Regel etwas abweichen, soll w. u.
ıen werden.

3. Aus dieser Verallgemeinerung ergibt sich Folgendes: Da die Ver-
g der Elemente durchweg nach constanten (und erfahrungsmässig sehr
en) Atomverhältnissen erfolgt, so muss sie auch nach constanten (und
hend einfachen) Volumverhältnissen ihrer Gase oder Dämpfe erfolgen
s muss uns das Verhältniss der in Wirkung tretenden Gas-
na das Mass abgeben für das Zahlenverhältniss der in Wir-
retenden Atome, damit aber auch zugleich das Mittel zur
mung der Atomgewichtsgrösse. — Zur Erläuterung mögen die
n Beispiele dienen.

. **Formel des Wassers; Atomgewicht des Sauerstoffs.** Frühere
e (§§ 136; 137) lehrten uns, dass die Vereinigung des *Wasserstoffs* mit
r ebenfalls nach einem einfachen Volumverhältniss stattfindet, und
ss 1 Volum Sauerstoff sich geradauf vereinigt mit 2 Volum Wasserstoff.
liessen daraus, dass x Atome Sauerstoff sich mit $2x$ Atomen Wasserstoff
en, oder dass das Wasser auf 1 Atom Sauerstoff je 2 Atome Wasser-
hält, wie dies durch die Formel H_2O ausgedrückt wird. Da nun das
dem Gewicht nach 8mal mehr Sauerstoff als Wasserstoff enthält, so muss
wicht eines Sauerstoffatoms 8mal grösser sein, als das Gewicht von zwei
asserstoff, und es ergibt sich mithin für den Sauerstoff das Atomgewicht

ıe Berücksichtigung der Volumverhältnisse würde man geneigt gewesen
s einfachste Atomverhältniss (der Formel HO entsprechend) gelten zu
nd danach das Atomgewicht des Sauerstoffs zu 8 anzunehmen, wie dies
hat früher geschah.

). **Formel des Ammoniaks; Atomgewicht des Stickstoffs.** Das
ak enthält, dem Gewicht nach, auf 1 Theil *Wasserstoff* 4,66 Theile *Stickstoff*.
en im Ammoniak (wie etwa in den Haloïdsäuren) die Bestandtheile in
Atomzahl vorhanden, wie dies die Formel NH ausdrückt, so müsste man
das Atomgewicht des Stickstoffs zu N = 4,66 annehmen. — Dächten wir
Ammoniak (ähnlich wie das Wasser) zusammengesetzt nach der Formel
ergäbe sich das Atomgewicht doppelt so hoch als vorhin, also zu N = 9,32.
Atomverhältniss NH_3 würde dazu führen, dem Stickstoff das Atomgewicht
6 = 14 beizulegen, und das Verhältniss NH_4 ergäbe das Atomgewicht
6, d. i. N = 18,64. Welches ist nun das richtige Atomgewicht?

Wenn hier und in dem Nächstfolgenden von zu vergleichenden Gas- oder
olumen die Rede ist, so wird dabei stets vorausgesetzt, dass sie unter
ı Verhältnissen des Drucks und der Temperatur sich befinden (§ 87).

Die Gewichtsanalyse allein gibt uns darüber nicht Aufschluss, denn si statt zu dem wahren Atomgewicht, ebensowohl zu einem **Bruchtheil** einem **Multiplum** desselben führen, von welchen Zahlen wir allerdings dass sie zu dem wirklichen Atomgewicht in einer einfachen Beziehung ste Wir müssen in unserem Fall die Volumverhältnisse zu Rath ziehen. D auch lehrt, dass bei der Elektrolyse des Ammoniaks 3 Volum Wasserstof 1 Volum Stickstoff auftreten. Da nun jedes Volum eine gleiche Anzahl einschliesst, so haben wir auf x Atome Stickstoff $3x$ Wasserstoffatome, einfachste Ausdruck hierfür ist die Formel NH_3. Diese aber besagt, d mit 3 Atomen oder Gewichtstheilen Wasserstoff verbundene Stickstoff ($= 3 \cdot 4{,}66 = 14$) **einem** Atom dieses Elements zukommt, und dass wir da Atomgewicht des Stickstoffs zu $N = 14$ annehmen müssen.

---

871. Es ist demnach leicht, die Atomgewichte derjenigen Elemen zu ermitteln, welche **gasförmig** mit einander vereinigt, oder aus ihr bindungen gasförmig abgeschieden werden können. Unsere bisherig fahrungen reichen dagegen nicht aus, auch das Atomgewicht solcher E festzustellen, welche sich, wie z. B. der *Kohlenstoff*, an sich **nicl** flüchtigen lassen.

Das vorzüglichste Hülfsmittel in derartigen Fällen bietet die Ga Dampfdichte **flüchtiger Verbindungen**, da diese in sehr einfac ziehung steht zu dem **Moleculargewicht** der Verbindungen und auch zu den **Atomgewichten** ihrer Bestandtheile.

872. Gehen wir, um dies zu erläutern, von den obigen Elementen z wieder aus und fragen nach dem Volum, welches die gasförmige **Verbi** im Verhältniss zu ihren Bestandtheilen einnimmt. Die **Beobachtu** gelehrt, dass

nH	+	nCl	geben	$nHCl$
1 Volum Wasserstoff		1 Volum Chlor		2 Volume Chlorwasserstoff;
nH_2	+	nO	geben	nH_2O

[redacted]

H = 1 Gew. Th. H = 1 Gew. Th.	+	O = 16 Gew. Th.	=	H_2O = 18 Gew. Th.
2 *V*		*V*		2 *V*

H = 1 Gew. Th. H = 1 Gew. Th. H = 1 Gew. Th.	+	N = 14 Gew. Th.	=	NH_3 = 17 Gew. Th.
3 *V*		*V*		2 *V*

lieraus ersieht man: 1) Das Volum der Verbindung ist entweder gleich umme der Volume der Bestandtheile, oder aber es findet eine Vertung in der Weise statt, dass nur $^2/_3$, $^1/_2$ u. s. w. (immer ein relativ :her Bruchtheil) der zu erwartenden Volumsumme übrig bleibt.

2) Wenn das (nach bestimmten Gewichtseinheiten, Grammen z. B., auslckte) Atomgewicht jedes gasförmigen Bestandtheils für sich die Volumit *V* erfüllt, so nimmt die Summe der vereinigten Atomgewichte oder W. das Moleculargewicht der Verbindung stets das Volum 2 *V* ein, in iem Verhältniss die Verbindung der Gase auch immer erfolgen mag.

3) Einem Volum der Verbindung (oder deren Volumeinheit *V*) kommt n ein Gewicht zu, welches gleich ist ihrem halben Moleculargewichte. lie Gewichte gleicher Volumeinheiten aber gleichbedeutend sind mit den ichten, so ergibt sich hieraus der Satz: Die Gasdichten der Verlungen sind gleich den halben Moleculargewichten.

Auch dieses Gesetz wird durch die Erfahrung bestätigt, denn die gesten Versuche ergaben, dass die (auf *Wasserstoff* als Einheit bezogene) ichte unserer Verbindungen wirklich beträgt bei

Chlorwasserstoff	18,25	$= \frac{1 + 35,5}{2}$
Wasserdampf	9,0	$= \frac{1 + 1 + 16}{2}$
Ammoniak	8,5	$= \frac{1 + 1 + 1 + 14}{2}$

873. Aus § 872[3] muss gefolgert werden, dass gleiche Volu sammengesetzter Gase die gleiche Anzahl Molecüle enthal Beweis: Angenommen 1 Liter *Chlorwasserstoffgas* enthalte x Molecü 1 Liter *Ammoniakgas* y Molecüle NH_3, so haben wir

x HCl 1 Liter *Chlorwasserstoff*	:	y NH_3 1 Liter *Ammoniak*	=			18,25 : 8,5	(als Verhält Dampf
HCl 1 Molecül	:	NH_3 1 Molecül	=	36,5 : 17	=	18,25 : 8,5	(als Verhält Moleculargr
mithin xHCl	:	y NH_3	=	HCl : NH_3,	woraus		
		x	=	y.			

874. Avogadro's Gesetz. Die in physikalischer Hinsicht vielfa einstimmenden Eigenschaften aller Gase (insbesondere ihre gleicharti dehnbarkeit und Zusammenziehung bei Aenderungen des Drucks und peratur) machen es so gut als gewiss, dass nicht blos die zusammeng sondern auch die einfachen Gase in gleichen Raumtheilen eine Anzahl untheilbarer Stofftheilchen, d. i. Molecüle besitzen. In di weiterung lautet der § 873 entwickelte Satz: Gleiche Volume d enthalten die gleiche Anzahl von Molecülen. — Dieser wicht heisst das Avogadro'sche Gesetz, da er auf Grund theils physik theils chemischer Betrachtungen von dem genannten Forscher zu gestellt wurde.

875. Moleculargrösse einfacher Gase. Wenn gleiche Volu facher Gase nach § 867 gleichviel Atome, nach § 874 aber auch g Molecüle d. i. Atomgruppen enthalten, so folgt daraus ohne weitere die Molecüle der einfachen Gase sich aus einer gleichen von Atomen zusammensetzen.

Es ist ferner nicht schwer zu ermitteln, welche Zahl von Ato

[redacted]

i bestehen mithin die Wasserstoffmolecüle — und ebenso auch e Molecüle der anderen einfachen Gase — aus je 2 Atomen des lements.

876. Auf Grund des eben Gesagten gewinnt der aus § 872[3] gefolgerte tz die allgemeinere Fassung: **Die Dampfdichte eines (einfachen oder sammengesetzten) Gases ist gleich dem halben Moleculargewicht.**

---

877. **Abweichungen.** — Die vorstehend erörterten Gesetzmässigkeiten r Gase sind nicht ganz ausnahmefrei. Wir fussten unsere Betrachtungen f den § 867 ausgesprochenen Satz, dass man im allgemeinen berechtigt i, die Atomgewichte der Elemente ihren Dampfdichten gleich zu setzen. — e Dampfdichte des *Phosphors* wurde durch genaue Versuche zu 62 ermittelt. Wollte man demgemäss auch das Atomgewicht des Phosphors zu annehmen, so würden sich aus der empirisch gefundenen Gewichtszusammensetzung des *Phosphorwasserstoffgases*

Phosphor	91,17
Wasserstoff	8,83
	100,00

ch dem Ansatz

$$91{,}17 : 8{,}83 = 62 : x, \text{ wo } x = 6$$

mal 1 Atom Wasserstoff als mit 1 Phosphoratom verbunden berechnen. ie völlige Analogie des Phosphorwasserstoffgases mit dem *Ammoniak*, über sen Zusammensetzung nach der Formel NH_3 ein Zweifel nicht walten n, macht es nun aber äusserst wahrscheinlich, dass beide Gase auch in r Art ihrer Zusammensetzung übereinstimmen und dass die Formel des osphorwasserstoffs nicht PH_6 sondern PH_3 geschrieben werden muss. as setzt natürlich voraus, dass wir dem Atomgewichte des Phosphors nicht n vollen Betrag der Dampfdichte, sondern nur die Hälfte desselben zukennen, und in der That wird das Atomgewicht dieses Elements allgemein 31 angenommen. — Es kommen hierzu noch andere Gründe:

Aus der Formel PH_6 würde sich die Dampfdichte des Phosphorwasserstoffs (nach § 872[3]) berechnen zu $\frac{62 + 6}{2} = 34$; der Versuch ergibt e zu 17, wie es die Formel PH_3 verlangt. —

Die Dampfdichte des Phosphors selbst wurde, wie oben erwähnt, zu 62 funden, sein Moleculargewicht muss daher (nach § 876) das Doppelte 124 betragen. Hiernach läuft das abnorme Verhalten dieses Elements nfach darauf hinaus, dass in dem Phosphordampf-Molecül nicht, wie es e Regel ist 2, sondern 4 elementare Atome enthalten sind ($124 = 4 \times 31$).

Ganz wie der Phosphor verhält sich *Arsen*, dessen Molecül man daher eichfalls als 4atomig betrachtet. — Abweichungen im umgekehrten nne, welche bei *Quecksilber* und *Cadmium* vorliegen, führen zu der Erlgung, dass die Molecüle dieser Elemente aus nur je 1 Atom bestehen.

---

878. **Nutzanwendung obiger Sätze.** Die erwähnten Abweichungen, ren letzte Ursache *noch keineswegs* aufgeklärt ist, sind übrigens nicht im

Stande, den hohen Werth zu beeinträchtigen, welchen wir den immerhin einfachen Beziehungen zwischen den Volumgewichten der Gase und Atom- und Moleculargewichten beilegen müssen. Eben in diesen Bezieh besitzen wir, wofern man nur das sonstige Verhalten genügend berücksic noch immer das sicherste Hülfsmittel für die Feststellung chemischer For sowie der Atomgewichte der Elemente. Einige weitere Beispiele mögen noch mehr verdeutlichen.

1) Es seien von irgend einer flüchtigen Substanz, dem **Stickoxydul** folgende Daten gegeben:

a) die Gewichtzusammensetzung nach Procenten:

Stickstoff	63,64
Sauerstoff	36,36
	100,00

b) die Dampfdichte der Verbindung = 22

c) das Verhältniss der Dampfdichten beider Bestandtheile und

Stickstoff : *Sauerstoff* = 7 : 8

Die Aufgabe laute: das Moleculargewicht der Verbindung und die At wichte ihrer Bestandtheile in Erfahrung zu bringen. — Bezeichnen wi gesuchte Atomgewicht des Stickstoffs mit N, das des Sauerstoffs mit (Zahl der von beiden Elementen vorhandenen Atome mit x resp. y, s deutet $Nx + Oy$ oder $NxOy$ die gesuchte Formel des Stickoxyduls.

Da die Dampfdichte der Verbindung 22 betragen soll, so ist § 872[3]) das Moleculargewicht = 44, mithin

$$Nx + Oy = 44 \qquad (1)$$

Da sich die Dampfdichten, d. i. die Gewichte gleicher Volume Stickstof Sauerstoff verhalten sollen wie 7 : 8, so müssen (nach § 867) auch di wichte je eines Stickstoff- und Sauerstoffatoms in eben diesem Verhä

[redacted]

$$2 . \frac{7}{8} O + O = 44$$

raus folgt $O = 16.$

rner $N_2 = 44 - 16 = 28$

$N = 14.$

Wenn nicht wegen ihrer Uebereinstimmung mit den wirklichen Dampf-chten die so gefundenen Zahlen die grösste Wahrscheinlichkeit böten, so nnte man füglich auch annehmen, dass der Verbindung bei unverändertem omverhältniss doch eine andere Atomzahl, also z. B. die Formel O_2 zukomme. Dann wäre natürlich das Atomgewicht des Stickstoffs zu 7, s des Sauerstoffs zu 8 in Rechnung zu stellen. — Abgesehen von allem dern steht einer solchen Annahme in unserem Falle die Thatsache ent-gen, dass das Stickoxydul das sauerstoffärmste aller Stickstoffoxyde ist; keinem chemischen Vorgang gibt das Stickoxydul weniger als seinen ammten Sauerstoffgehalt ab: wir schliessen daraus, dass in dem Molecül ses Gases in der That eine untheilbare Sauerstoffmenge, d. h. nur ein ziges Sauerstoffatom — demgemäss neben 2 Stickstoffatomen — ent-ten sei.

2) Aehnliche Erwägungen sind in Betracht zu ziehen, wenn es sich darum delt, das Atomgewicht zu ermitteln aus den flüchtigen Verbindungen s an sich nicht flüchtigen Elements.

Beispiel: Es soll das Atomgewicht des *Kohlenstoffs* aus Zusammen-zung und Dampfdichte des **Grubengases** (§ 471) ermittelt werden. Die litäten des Wasserstoffs seien hierbei als bekannt vorausgesetzt. — Experiment ergibt

Dampfdichte des Grubengases = 8
Moleculargewicht folglich = 16

Aus der Gewichtsanalyse erfahren wir, dass das Grubengas 25 pCt. sserstoff und 75 pCt. Kohlenstoff, oder mit andern Worten, dass die Sub-nz 1 Gew. Th. *Wasserstoff* mit 3 Gew. Th. *Kohlenstoff*, zu 4 Gew. Th. bengas verbunden, enthält. — 1 Molecül der Verbindung (= 16 Gew. Th.) hält daher jedenfalls 4 Atome (weil 4 Gewichtstheile) Wasserstoff, ver-den mit 12 Gew. Th. Kohlenstoff. Wir kennen nun nicht die Dampf-hte des Kohlenstoffs (weil derselbe nicht flüchtig ist), wissen dagegen, dass Grubengas unter Umständen wohl *Wasserstoff*, nie aber *Kohlenstoff* theil-ise abgibt — und nehmen daher nur 1 Atom Kohlenstoff mit dem Atom-wicht 12 darin an.

Anmerkung: Da die Atomgewichte der Elemente mit ihren Dampf-hten übereinzustimmen pflegen, so lehrt uns die obige Zahl, dass der *lenstoff*-Dampf — wenn man je dahin gelangen sollte, dies Element zu flüchtigen — aller Voraussicht nach 12mal schwerer als Wasserstoffgas rfte befunden werden. (Es sei denn, dass beim Kohlenstoff ähnliche Ano-lieen sich fänden, wie sie bei den § 877 erwähnten Elementen thatsächlich kommen.)

3) **Wir gaben dem ölbildenden Gas** (§ 474) die Formel C_2H_4, warum ht die einfachere CH_2? — Die Formel CH_2 entspräche (wenn C = 12) dem

Moleculargewicht 14; mithin müsste die Dampfdichte 7 betragen. Das Experiment ergibt aber die Dampfdichte 14; mithin müssen wir die Formel verdoppeln. Ueberdies zerfällt das ölbildende Gas beim Glühen in *Grubengas* und freien *Kohlenstoff*, was nicht zu erklären sein würde, wenn sein Molecül nur 1 Atom Kohlenstoff enthielte.

879. Das Avogadro'sche Gesetz, und was damit zusammenhängt, lehrt uns demnach nicht blos das relative Atomverhältniss, sondern auch die wirkliche Zahl der Atome in einem Molecül der Verbindung bestimmen; wir erfahren dadurch m. a. W. die Moleculargewichtsgrösse (verglichen mit der des *Wasserstoffs*).

Es ist daher die praktische Ermittelung der Dampfdichte*) von besonderer Wichtigkeit für die Aufstellung der Formel von solchen Substanzen, welche bei gleicher qualitativer und quantitativer Zusammensetzung doch ihren Eigenschaften nach als ganz verschiedene chemische Verbindungen angesehn werden müssen. Solcher sogen. isomerer Verbindungen bietet aber namentlich die organische Chemie eine sehr erhebliche Anzahl.**)

Ausser den Verbindungen mit Wasserstoff eignen sich vorzugsweise die flüchtigen Haloïdverbindungen gewisser Elemente zur Feststellung des Atomgewichts, was namentlich in den Fällen von Werth ist, wo die Wasserstoffverbindungen nicht oder nur schwierig sich darstellen lassen.

Chlorsilicium z. B. enthält der Gewichtsanalyse zufolge auf 35,5 Gewichtstheile (= 1 Atomgewicht) *Chlor* 7 Gewichtstheile *Silicium*. Die Dampfdichte des Chlorsiliciums beträgt 85, das Moleculargewicht folglich 85 × 2 = 170. — Mit Hülfe der Proportion

$$35{,}5 + 7 : 35{,}5 = 170 : x; \text{ wo } x = 142,$$

erfahren wir, dass ein Molecül (= 170 Gewichtstheile) Chlorsilicium 142, oder 4mal 35,5 Gewichtstheile Chlor enthält. In dem Chlorsilicium finden sich daher jedenfalls 4 Atomgewichte Chlor, verbunden mit 28 Gewichtstheilen Silicium. Wäre das Silicium ein 1werthiges Element, so würde auf jedes Chloratom 1 Siliciumatom = 7 entfallen, und die Formel der Verbindung lautete Si_4Cl_4. Mehrfache Analogieen zwischen *Silicium* und *Kohlenstoff* machen es aber äusserst wahrscheinlich

Das Atomgewicht des *Natriums* z. B. ward mit 23 in Rechnung gestellt, weil Gewichtstheile Natrium gerade hinreichen, 1 Molecül *Chlorwasserstoff* zu zerlegen d sämmtlichen *Wasserstoff* (1 Gewichtstheil = 1 Atom) daraus zu verdrängen.

Die Metalle der alkalischen Erden (*Calcium*, *Baryum* etc.) und viele dere werden als „2werthig" betrachtet, d. h. als Atomgewicht dieser Elente gilt nicht mehr das Vertretungsgewicht von 1, sondern von 2 *Wasserff*-Atomen. Warum diese scheinbare Willkür? — Hier kommen eben noch ysikalische Rücksichten mit in Betracht, und zumal die specifische ärme der betreffenden Elemente.

881. Atomwärme. Unter specifischer Wärme*) versteht die Physik die für verschiedene Stoffe sehr ungleiche — Wärmemenge, welche aufgewandt rden muss, um die Temperatur einer bestimmten Substanzmenge um einen benmten, gleichen Betrag zu erhöhen. Es hat sich nun herausgestellt, dass die cifischen Wärmen fester Elemente, multiplicirt mit den Atomgewichten, in fast n Fällen das nahezu gleiche Produkt (annähernd die Zahl 6,4) ergeben.

Es ist daher Grund zu der Annahme, dass die „Atomwärme" (wie man das dukt aus dem Atomgewicht A und der specifischen Wärme W genannt hat) allen Elementen sich gleichbleibt, und zwar dass $A \cdot W = 6,4$. — Aus der mel

$$A = \frac{6,4}{W}$$

t sich somit das Atomgewicht jedes festen Elements berechnen, resp. in Zweifelsn berichtigen.

Beispiele: Die specif. Wärme des *Natriums* ward durch genaue Versuche annähernd zu 0,2783 gefunden. Diese Zahl, multiplicirt mit dem nach obigem fahren (§ 880) ermittelten Atomgewicht 23, ergibt fast genau die Atomwärme was die Richtigkeit unseres Atomgewichts bestätigt.

Bringt man *Magnesium* mit Chlorwasserstoff zusammen, so findet man, dass um ewichtstheil Wasserstoff zu entwickeln je 12 Gewichtstheile des Metalles sich ösen müssen; man sollte daher geneigt sein, das Atomgewicht des Magnesiums s früher wirklich geschah) = 12 anzunehmen, wonach dies Metall, wie Kalium, rium u. s. w. 1werthig wäre. — Berücksichtigt man indess die specif. Wärme Magnesiums, welche sehr nahe 0,266 beträgt, so berechnet sich (aus der oben ebenen Formel) das Atomgewicht unseres Metalls zu $\frac{6,4}{0,266} = 24,06$. Es stellt sich er (fast genau) doppelt so hoch, als das aus der Vertretung des Wasserstoffs ittelte, und wir sind mithin berechtigt, die Zahl 24 als das wahre Atomgeht gelten zu lassen, indem wir das Magnesium als ein 2werthiges Element behten.

Beziehungen der Atomgewichte zu den Eigenschaften der Elemente.

882. Dass zwischen den Atomgewichten der Elemente und ihren physischen Eigenschaften gesetzmässige Beziehungen herrschen, ergibt sich zum il bereits aus den Betrachtungen des vorigen Kapitels. Wir erinnern an die r einfachen Beziehungen des Atomgewichts gasförmiger Elemente zu ihrer

---

*) Gleichbedeutend damit ist der Ausdruck „Wärmecapacität" (§ 138). Als rgleichsmass gilt die des *Wassers* = 1.

Dampfdichte und an die nicht minder einfache Gesetzmässigkeit, welche bei Elementen zwischen Atomgewicht und specifischer Wärme obwaltet.

Vielfache Thatsachen sprechen nun weiter dafür, dass nicht blos di kalischen, sondern auch die chemischen Eigenthümlichkeiten der Elemen enge verknüpft sind mit deren Atomgewichten und dass jene Eigenschaf der Grösse des Atomgewichts gleichsam beherrscht werden. — Derartig sich am deutlichsten, wenn man solche Elemente mit einander vergleicht, d grösseren Aehnlichkeit halber in engere Gruppen zusammengefasst werden

1) Eine Gruppe unverkennbar zusammengehöriger Elemente umfasst Halogene. Sehen wir von dem (im reinen Zustand noch unzureichend bek Fluor vorläufig ab, so gehören zu dieser Gruppe:

Die Elemente mit den	Atomgewichten
Chlor	35,5
Brom	80
Jod	127.

Wenn wir uns das Verhalten dieser einander so ähnlichen Stoffe vergegenw so finden wir, dass ihre Eigenschaften mit der Erhöhung des Atomgewichts sam stufenweise sich ändern. Mit zunehmendem Atomgewicht vermehrt fortschreitender Weise die Intensität der Färbung und das specifische Gew letzteres nicht allein für den Gaszustand (was nach § 867 sich einfach e sondern auch bezüglich des festen und flüssigen Zustandes. Es verminde dagegen mit ansteigendem Atomgewicht die Schmelzbarkeit und Flüc unserer Elemente. In chemischer Hinsicht nimmt mit Erhöhung des gewichts die Verwandtschaft zum Sauerstoff zu, die zum Wasserstoff u Metallen dagegen ab.

Ein genauerer Vergleich der Atomgewichte lehrt, dass dasjenige de sehr nahe das arithmetische Mittel bildet zwischen denen von *Chlor* und *Jo*

$$\frac{35{,}5 + 127}{2} = 81{,}25 \text{ (statt 80).}$$

2) Eine ähnliche Dreizahl („Triade") enge zusammengehöriger El

[redacted]

	Atomgewicht	
Sauerstoff . . .	16	
Schwefel . . .	32	= 2 × 16
Selen	79	= 5 × 16 (annähernd)
Tellur	128	= 8 × 16.

3) Eine die Steigerung des Atomgewichts begleitende Steigerung gewisser Eigenschaften findet sich in ganz ähnlicher Weise auch bei *Phosphor*, *Arsen*, *Antimon*, nur dass dabei die Atomgewichtsgrössen unter sich nicht so einfache Verhältnisse zeigen.

4) Letzteres trifft aber wiederum zu bei gewissen Metallen, wenn man solche nach ihrer grössten Aehnlichkeit ordnet. So lassen sich z. B. folgende Reihen der Triaden aufstellen:

Lithium	7	*Kalium*	39	*Calcium*	40
Natrium	23	*Rubidium*	85,4	*Strontium*	88
Kalium	39	*Cäsium*	133	*Baryum*	137,

woraus sich ergibt, dass sehr nahezu

$$\frac{Li + K}{2} = Na \; ; \text{ da } \frac{7 + 39}{2} = 23$$

$$\frac{K + Cs}{2} = Rb \; ; \text{ da } \frac{39 + 133}{2} = 86 \quad \text{(statt 85,4)}$$

$$\frac{Ca + Ba}{2} = Sr \; ; \text{ da } \frac{40 + 137}{2} = 88{,}5 \quad \text{(statt 88)}$$

5) *Eisen*, *Kobalt* und *Nickel*, in vielen ihrer Eigenschaften fast zum Verwechseln ähnlich — es sind dies z. B. die 3 stark magnetischen Metalle — stimmen in ihren Atomgewichten (56; 59; 58) beinahe völlig überein, und ähnliches gilt für die beiden engeren Gruppen der Platinmetalle: *Platin*, *Iridium*, *Osmium* — *Palladium*, *Rhodium*, *Ruthenium*.

883. Periodisches System der Elemente. Wenn man (vom *Wasserstoff* ausgehend und sogleich mit *Lithium* beginnend) sämmtliche Elemente nach der Grösse ihres Atomgewichts ordnet, so stellt sich im allgemeinen heraus, dass jedesmal mit dem achten Element ein dem ersten ähnliches wiederkehrt, wie es aus der folgenden Anordnung ersichtlich:

1) *Lithium* . .	7	8) *Natrium* . .	23	15) *Kalium* . .	39
2) *Beryllium* .	9,3	9) *Magnesium* .	24	16) *Calcium* . .	40
3) *Bor*	11	10) *Aluminium* .	27,4	.	
4) *Kohlenstoff* .	12	11) *Silicium* . .	28	.	
5) *Stickstoff* . .	14	12) *Phosphor* . .	31	.	
6) *Sauerstoff* .	16	13) *Schwefel* . .	32	etc.	
7) *Fluor* . . .	19	14) *Chlor* . . .	35,5		

Fährt man in dieser Weise fort, so gesellen sich zu den einander sehr ähnlichen Elementen der obersten Horizontalreihe (*Lithium*, *Natrium*, *Kalium*) auch noch *Rubidium* und *Cäsium*; zu *Magnesium* und *Calcium* noch *Strontium* und *Baryum*; zu *Stickstoff* und *Phosphor* noch *Arsen* und *Antimon*.*) — Andererseits wird freilich ersichtlich, dass nicht ausschliesslich ganz ähnliche Elemente in diese periodischen

*) Es ist dies allerdings nur dadurch zu erreichen, dass man bezüglich der ...ung einiger weniger Elemente gewisse Willkürlichkeiten zulässt, deren ...ere oder geringere Berechtigung hier ausser Betracht bleiben muss.

Gruppen zu liegen kommen, sondern zuweilen auch solche, die (wie Beryllium Magnesium, Bor und Aluminium) in ihren Eigenschaften erheblicher abwei

Immerhin sind die hier angedeuteten Beziehungen zu augenfällig, als man sie für etwas rein zufälliges halten dürfte. Vielmehr scheint voller G zu der Annahme, dass hier ganz bestimmte Gesetzmässigkeiten vorliegen, die etwa durch folgende Sätze ausdrücken lassen:

1) Die Eigenschaften der verschiedenen Elemente werden bedingt durcl Verschiedenheit der Atomgewichte.

2) Mit bestimmten Perioden der Atomgewichtszunahme treten period Wiederholungen in den Eigenschaften der Elemente hervor.

Man pflegt beide Sätze auch wohl in dem Ausspruch zusammenzufa Die Eigenschaften der Elemente ergeben sich als eine periodi Function ihrer Atomgewichte.

Ob diesem Gesetz eine strenge Gültigkeit zukommt, muss erst der Forts der Wissenschaft lehren. Die nicht zu leugnenden Unregelmässigkeiten, w sich zur Zeit immer noch einstellen, wenn man versucht, alle Elemente einem ihren Eigenschaften durchweg gerechten Periodensystem anzuordnen, l vielleicht nur darin begründet, dass einmal noch nicht für jegliches Ele das Atomgewicht unbedingt feststeht, und andererseits uns noch unbekannte G stoffe vorhanden sein mögen, durch deren Atomgewichte die Lücken und Ui kommenheiten unseres gegenwärtigen Systems sich ausgleichen könnten. — K wegs aber liegt die Aussicht ganz fern, dass wir bei besserer Erkenntniss dahin gelangen, aus den Eigenschaften eines neu entdeckten Elements auf ungefähre Atomgewichtsgrösse zu schliessen, oder auch umgekehrt aus dem ermittelten Atomgewichte gewisse Eigenschaften des Stoffes im voraus zuleiten.

ORGANISCHE CHEMIE.

Allgemeines.

Einleitende Betrachtungen.

884. Bedeutung des Namens. In den Organen der Thiere und lanzen hatten die Chemiker eine sehr beträchtliche Anzahl complicirter sammengesetzter Verbindungen vorgefunden, von denen sich bald herausellte, dass sie durchweg Kohlenstoff enthielten. Da man nun derartige ıbstanzen ausserhalb des Organismus nicht auffinden und auch trotz vieler ersuche auf künstlichem Wege nicht nachahmen konnte, so nannte man sie ganische Verbindungen oder organische Substanzen, indem man sich rstellte, dass deren Erzeugung nicht nach den gewöhnlichen chemischen esetzen vor sich gehe, sondern besondere, nur dem lebenden Organismus gene Kräfte erfordere. Indem man daher „anorganische" und „organische" erbindungen einander scharf gegenüberstellte, räumte man den letzteren ein genes Gebiet ein: das der organischen Chemie.

Eine einzige grosse Entdeckung — die künstliche Darstellung des *Harnstoffs* durch Wöhler — genügte, diese Ansichten gänzlich umzugestalten. egenwärtig besitzen wir Mittel und Wege, nicht blos den Harnstoff, sondern hr viele derjenigen Verbindungen künstlich zu erzeugen, welche man früher ur als Bestandtheile des Organismus kannte. Andererseits ist man dahin elangt, eine Unmasse von Verbindungen darzustellen, welche dem Organisus ganz fremd sind und dennoch in ihren Eigenschaften den sogenannten rganischen Verbindungen sich eng an die Seite stellen.

Ist man nun freilich zur Zeit noch davon entfernt, alle chemischen estandtheile des Organismus künstlich nachahmen zu können, so darf doch ie Möglichkeit hierfür nicht ferner bestritten werden, und wir müssen es s erwiesen betrachten, dass die chemischen Vorgänge in lebenden Wesen n nämlichen Gesetzen gehorchen, wie alle übrigen chemischen Vorgänge. —

Die strenge Grenze zwischen organischen und anorganischen Verbindungen kommt damit in Wegfall, und wenn man aus Zweckmässigkeitsgründen eine Unterscheidung zwischen organischer und anorganischer Chemie nach wie vor beibehält, so müssen wir uns nach einer anderweitigen Grundlage dafür umsehen.

885. Begriff der organischen Chemie. Da die sogen. organischen Verbindungen ohne jede Ausnahme *Kohlenstoff* enthalten und zugleich den weitaus überwiegenden Theil der Kohlenstoffverbindungen überhaupt ausmachen, so definirt man schlechtweg: die organische Chemie ist die Lehre von den Kohlenstoffverbindungen.

Unter den Begriff der organischen Verbindungen fallen hiernach streng genommen alle Kohlenstoffverbindungen ohne Ausnahme und mithin auch diejenigen verhältnissmässig einfacheren Substanzen, welche wir (wie *Kohlensäure*, *Cyan* u. s. w.) aus praktischen Rücksichten schon früher abgehandelt haben, da sie aus dem Zusammenhang der anorganischen Chemie nicht wohl zu trennen sind.

Zwischen „organischen Substanzen" und „organischen Verbindungen" ist selbstverständlich kein eigentlicher Unterschied, denn die organischen Substanzen sind oder bestehen aus organischen Verbindungen. Hergebrachterweise pflegt man indess mit dem Namen organischer Substanzen vorzüglich diejenigen Kohlenstoffverbindungen zu belegen, welche von complicirterer Zusammensetzung und leichterer Zersetzbarkeit sind (leicht z. B. durch Hitze zerstört werden) — was bei den von wirklichen „Organen" herrührenden fast immer der Fall ist.

Die speciellere Erforschung der chemischen Vorgänge im Organismus und der daran sich betheiligenden Verbindungen ist Gegenstand eines besonderen Wissenschaftszweiges: der physiologischen Chemie, die sich ihrerseits wieder in Pflanzenchemie (Phytochemie) und Thierchemie (Zoochemie) unterscheidet.

886. Bestandtheile der organischen Verbindungen. Sämmtliche [redacted]

887. Charakter der organischen Verbindungen. Bezüglich der
iseren Eigenschaften zeigt sich kein durchgreifender Unterschied zwischen
anischen und anorganischen Verbindungen. Wir finden auch hier feste
ld krystallisirbare, bald amorphe) Substanzen, Flüssigkeiten und Gasarten.
ımelzpunkt und Siedepunkt, sowie auch das spec. Gewicht dienen vielfach
wichtige Erkennungsmerkmale.

Auch nach ihren chemischen Eigenschaften lassen sich viele organische
rbindungen anorganischen Vorbildern vergleichen. Wir kennen z. B.
;anische Säuren, organische Basen und zahlreiche Salze. Andererseits
ıt es aber auch sehr zahlreiche organische Verbindungen, denen die an-
ganische Chemie nichts ähnliches an die Seite zu stellen hat.

Ermittelung der chemischen Zusammensetzung — Elementaranalyse.

888. Die Thatsache, dass überaus zahlreiche organische Stoffe aus der
reinigung verhältnissmässig nur weniger Elemente und folglich oft aus den
lichen Elementen hervorgehen, macht es begreiflich, dass die hierher ge-
rigen Stoffe in ihrem Verhalten nicht immer so augenfällige Unterschiede
nnen lassen, so einfache und zugleich charakteristische Reactionen auf-
isen, wie wir dies an den anorganischen Verbindungen meistens gewohnt
d. Ein Mangel solch' charakteristischer Merkmale bringt es daher oft mit
h, dass die Natur einer gegebenen Substanz nur dadurch sicher sich auf-
ren lässt, dass man sie vollständig analysirt, d. h. die vorhandenen
mente ihrer Qualität und Quantität nach ermittelt. Natürlich muss
es immer geschehen, wenn es sich um neu entdeckte Substanzen oder
che von noch nicht genügend erforschter Zusammensetzung handelt.
n nennt dies Verfahren die Elementaranalyse organischer Verbin-
gen. Der quantitativen Analyse muss begreiflich die qualitative vor-
gehen.

889. Qualitative Elementaranalyse. 1) Die Anwesenheit des Kohlen-
ffs — und damit der Charakter der Verbindung als einer organischen —
räth sich: a) in den meisten Fällen durch eine beim Erhitzen eintretende
ıwärzung (Verkohlung);

b) immer, und daher noch sicherer, durch die Entwicklung von *Kohlen-
re(anhydrid)*, welche eintritt, wenn man die zu prüfende Substanz mit
feroxyd (oder auch anderen leicht Sauerstoff abgebenden Stoffen) mischt
l im Glasröhrchen glüht. — Ob sich Kohlensäure gebildet hat, erfährt man
bequemsten durch Kalkwasser (§ 453[a]).

2) Der Wasserstoff verräth sich bei eben diesen Versuchen durch die
lung eines *Wasser*-Beschlages an den kälteren Theilen des Glases.

Dass dieser Versuch ganz entscheidend sei, setzt selbstredend völlige Ab-
enheit von fertigem Wasser in der Substanz, dem Kupferoxyd u. s. w. voraus.

3) Der Stickstoff in organischen Verbindungen kann auf folgende Weise
nnt werden:

a) an dem sehr charakteristischen Geruch (nach verbrannten Haaren
r Federn), welchen viele dieser Substanzen beim Verbrennen erzeugen;

b) an der Entwicklung von *Ammoniakgas* (§ 214), welche bei den m stickstoffhaltigen Substanzen eintritt, wenn man sie mit Aetzkali oder mit *Natronkalk**) glüht.

c) Aeusserst kleine Mengen von Stickstoff lassen sich noch folg massen entdecken: Man glüht die Substanz nebst einem Stückchen N im Glasröhrchen, laugt den Rückstand mit Wasser aus, fügt zu der F keit etwas einer *Eisensalzlösung* (am besten Oxydul- und Oxydsalz enth und gleich darauf *Salzsäure* im Ueberschuss. Blaufärbung der Flüs und ein daraus allmählig sich absetzender Niederschlag (von *Berlin* beweist, dass in der geprüften Substanz Stickstoff zugegen war.

Diese ebenso sichere als empfindliche Reaction erklärt sich durch die l von *Cyannatrium*, welches (bei Gegenwart von freiem Alkali) mit dem vorha Eisen *Ferrocyannatrium* erzeugt, während zugleich Eisenhydroxyd sich abs Durch den Zusatz der Salzsäure wird letzteres gelöst und das neuerdi bildete Eisenoxydsalz gibt mit dem Ferrocyannatrium *Berlinerblau* (§ 747).

4) Etwa vorhandener **Schwefel** wird dadurch ermittelt, dass m zu prüfende Substanz mit Aetzkali schmelzt. Es bildet sich dann *Sc kalium*, das, mit Wasser befeuchtet, eine blanke Silbermünze schwär Säuren Schwefelwasserstoff entwickelt etc. — Fügt man der Schmel peter hinzu, so erhält man statt Schwefelkalium *schwefelsaures Kaliu* an dem Verhalten gegen Chlorbaryum leicht zu erkennen ist (§ 680).

In ähnlicher Weise gelingt es, den Gehalt organischer Substan **Phosphor, Chlor, Brom** etc. in anorganische Verbindungsformen überzu in denen dann diese Stoffe durch die gewöhnlichen Reagentien nicht qualitativ nachgewiesen, sondern auch ihrer Menge nach genau bestimmt können.

5) Der **Sauerstoff** lässt sich aus organischen Verbindungen nicl als solcher abscheiden, und oftmals kann seine Anwesenheit erst du quantitative Analyse (aus dem dabei sich ergebenden Verlust) da werden.

[redacted]

m Zweck der Elementaranalyse in der Regel gebräuchliche Anordnung. rgfältig abgewogene Substanz *) wird in einer am hintern Ende versenen Röhre von schwer schmelzbarem Glas: der **Verbrennungsröhre** it soviel *Kupferoxyd* vermischt, dass dessen Sauerstoffgehalt mehr als ht, die vollständige Oxydation der Substanz zu sichern. Damit nicht eichtflüchtige Substanzen, oder in der Hitze sich bildende Gase theil-

Fig. 51.

der Verbrennung entgehen, nimmt man die Röhre recht lang und füllt t reinem Kupferoxyd bis zur Mündung hin **vollständig** nach. Die g muss locker genug sein, um den Verbrennungsgasen ungehinderten gang zu gestatten. Eine geeignete Feuerung für Gas oder Holzkohlen, gen. Verbrennungsofen ermöglicht, das Rohr seiner ganzen Länge nach lühen zu bringen; aus leicht ersichtlichen Gründen erhitzt man aber st nur den vorderen, das reine Oxyd enthaltenden Theil — und erst dieser glüht, allmählich nach hinten fortschreitend, auch die Stellen, Substanz liegt.

s handelt sich jetzt darum, die gasförmigen Verbrennungsprodukte ohne Verlust aufzufangen und von einander getrennt zu erhalten. Zum Auffangen des *Wasserdampfs* dient das **Chlorcalciumrohr** C, welches mittelst eines durchbohrten Korks an der Mündung des Verbrennungsrohres luftdicht befestigt ist. Die das Chlorcalcium unverändert passirende, aber dadurch von jeder Spur Feuchtigkeit befreite *Kohlensäure* gelangt in ein zweites, mittelst der Gummiverbindung E luftdicht sich anschliessendes Gefäss, den **Kaliapparat** D. Durch darin befindliche Kalilauge wird jede Spur Kohlensäure absorbirt und zurückgehalten (§ 453 b)

Fig. 52.

urch die eigenthümliche (aus Fig. 52 deutlicher ersichtliche) Form des Kalits wird erreicht, dass die hindurch gehenden Gase mit der absorbirenden keit längere Zeit in Berührung bleiben, was für vollständige Absorption hlensäure nothwendig.

aliapparat und Chlorcalciumrohr waren, jedes für sich, **vor** Beginn des chs genau gewogen. Ihre **Gewichtszunahme** nach dem Versuch gibt

*) Man verwendet hierzu nicht mehr als 0,2—0,3 g.

uns jetzt an, wie viel Kohlensäure und wie viel Wasser in Folge d brennung gebildet wurden, und daraus erfahren wir leicht die Meng Kohlenstoff und Wasserstoff, welche in dem abgewogenen Quantum Substanz enthalten waren.

So weit das Princip der Methode. Für deren praktische Ausführung nun allerdings noch wichtige Einzelheiten in Betracht, denen vollkommei nügen, man den oben in einfachster Form geschilderten Apparat mannigf bessert und abgeändert hat. Nur einige Punkte mögen hier noch erwähnt Es leuchtet ein, dass nach beendigter Verbrennung ein Theil der Oxydat dukte in der Verbrennungsröhre verbleibt, denn die in einem Raume entl Gase lassen sich durch Erhitzen zwar verdünnen, jedoch nicht vollständ treiben. Um auch diesen Rest der Verbrennungsgase noch in die Absorp fässe zu führen, erscheint es am einfachsten, sie durch irgend ein anderes dem Verbrennungsrohr zu verdrängen. Am kürzesten wird dies erreicht man die hintere Spitze des Rohres zerbricht und vermöge gleichzeitigen bei D den Gasinhalt des Rohres durch atmosphärische Luft ersetzt.

In seiner einfachsten Ausführung schliesst dieses Verfahren gleichwo eine doppelte Fehlerquelle ein. Denn einmal ist die äussere Luft (zuma Nähe des Verbrennungsofens!) stets kohlensäure- und wasserdampfhaltig; andrerseits der durch Chlorcalcium getrocknete Luftstrom der Kalilaug Wasser entzieht, gasförmig mit fortnimmt, und folglich das Gewicht d apparats vermindert. Wie leicht zu ersehen, bringt in Bezug auf die zu Kohlensäure der eine Fehler ein Plus, der andre ein Minus, und beide kön unter Umständen so ausgleichen, dass man dennoch ein richtiges Resultat — Um aber von vorn herein jeden Fehler auszuschliessen, pflegt man die zusaugende Luft vorher zu **reinigen** (indem man sie durch entspreche sorptionsvorrichtungen leitet). Andrerseits wird bei D noch ein Chlorcalci festes Aetzkali enthaltendes Röhrchen angebracht, welches, mit dem Kali gemeinsam gewogen, das etwa aus demselben verdunstende Wasser sic rückhält.

Dass die Verbrennungsröhre sowohl als das benutzte Kupferoxyd volll

[redacted]

Für die **Bestimmung des Stickstoffs** besitzt man zwei wesentlich ne Methoden:

e volumetrische Stickstoffbestimmung. Da bei der soeben nen Art der Verbrennung aller Stickstoff gasförmig frei wird, so es am nächstliegenden, denselben in diesem Zustand zu sammeln, des Gases zu messen und aus dem bekannten Raumgewichte des — unter Berücksichtigung der Temperatur und des Drucks — die enge sich zu berechnen. Dieses „volumetrische" Verfahren der estimmung lässt sich in der That mit Erfolg, und zwar bei allen erbindungen anwenden. Die zu überwindende Schwierigkeit besteht in, dass die in den Apparaten enthaltene Luft (da sie das Volum toffs bedeutend vermehren würde) zuvor völlig beseitigt, und auch auf nachträgliche Zuleitung äuserer Luft verzichtet werden Durch eigens construirte Luftpumpen (Quecksilberpumpen) gelingt pparate vor dem Versuch genügend luftleer zu machen, nach Verbrennung allen entwickelten *Stickstoff* bis auf einen verschwinst aus dem Rohr zu entfernen und in zur Messung geeignete Gezuführen. Die beigemengten Verbrennungsprodukte (*Kohlensäure er*) werden vor der Messung des Gases durch Absorptionsmittel bed es steht demnach nichts im Wege, die Bestimmung aller 3 Eleeiner Operation zu vollenden. Da dies jedoch nicht ohne compparate und grössere Umständlichkeit ausführbar ist, so verzichtet er Regel hierauf und nimmt die Bestimmung des Stickstoffs mit nderten Probe vor. Die Anwendung einer Luftpumpe wird alsdann , da man die atmosphärische Luft (und später den Stickstoff) jetzt nere Weise verdrängen kann: nämlich durch *Kohlensäure*.

u analysirende Substanz wird, wie früher beschrieben, mit *Kupfer*scht und in ein langes Verbrennungsrohr (a b Fig. 53) gefüllt, in nteren, verschlossenen Theil b man zuvor eine genügende Menge

Fig. 53.

lensaures Natrium gebracht hatte. Der vordere Theil der Röhre Schicht metallischen Kupfers enthalten.*) Der durchbohrte Kork t eine gebogene Ableitungsröhre cf, wie man solche zum Auffangen

*) etwa auftretendes *Stickoxyd* (s. oben) zu Stickstoff zu reduciren.

von Gasen über Wasser etc. gewöhnlich benutzt. Bekanntlich entwi doppelt kohlensaure Natron schon bei gelindem Erhitzen viel Koh (§ 608). Indem man vor der Verbrennung einen Theil des Salzes gelingt es, alle Luft aus dem Apparat zu vertreiben, was man daran dass eine aufgefangene Gasprobe von Kalilauge vollständig verschluc

Ist dies genügend erreicht, so hält man mit dem Erwärmen ein das Ende der Ableitungsröhre in ein Gefäss mit Quecksilber, bringt eine zur Hälfte mit Quecksilber, zur Hälfte mit Kalilauge gefüllte Me C und schreitet sodann zur Verbrennung. Die *Kohlensäure* wird Kalilauge in C rasch absorbirt, das *Wasser* durch die kalten Flüs verdichtet; der *Stickstoff* aber durchbricht beide Flüssigkeiten in F Gasblasen und sammelt sich über der Kalilauge an. Hört mit dem Sc Verbrennung die weitere Gasentwicklung auf, so braucht man nur Rest des Natronsalzes zu erhitzen, um den im Rohr noch enthaltene stoff vollständig überzutreiben, wobei die begleitende Kohlensäure von der Kalilauge verschluckt wird, deren Menge natürlich mit Rücks diesen Zweck genügend reichlich bemessen sein muss.*)

Um den auf diese Weise gesammelten Stickstoff seinem Volum messen, sperrt man den Cylinder C durch ein mit Quecksilber gefülltes S unterwärts ab und transportirt denselben in ein geräumiges Gefäss mit Bei vorsichtigem Heben des Messcylinders fliesst das Quecksilber aus un sich (sammt dem grössten Theil der Kalilauge) durch das specifisch Wasser. Man lässt jetzt einige Zeit stehen, bis man annehmen darf, das und Gas die nämliche Temperatur angenommen haben. Nunmehr hebt Gascylinder so weit, dass die Flüssigkeit innen und aussen gleich hoch s liest das Volum des Gases an der Cubikcentimetertheilung des Cylinders gleich wird die Temperatur des Wassers und der Stand des Barometers Diese Ermittelungen sind durchaus unerlässlich, da bekanntlich das Rau eines Gases mit Druck und Temperatur sich erheblich ändert (vergl. § Sodann muss berücksichtigt werden, dass das also gesammelte Gas no

ei dem Barometerstand b mm und der Temperatur t^0 C gemessene cm) bezeichnet. — Diese Formel gilt aber nur für trockene Gase. toff ist über Wasser (resp. verdünnter Kalilauge) abgesperrt und daher ampf gesättigt. Dieser Wasserdampf lässt das Volum des Gases cheinen, da er im Innern des Messgefässes einen gewissen Druck aus· dem äusseren (durch den Barometerstand angezeigten) Luftdruck it. Der Stickstoff selbst befindet sich daher thatsächlich nicht unter erdruck b, sondern nur unter dem Druck $b-f$, wenn man nämlich mit f uecksilber gemessene) Spannkraft des Wasserdampfes für die Beobachtur t^0 in Rechnung stellt. Danach tritt für die Reduction feucht Gase an Stelle der Formel (2) der Ausdruck

$$V_o = V \cdot \frac{b-f}{760} \cdot \frac{1}{1 + {}^1/_{273}\, t} \qquad (3)$$

ir schliesslich V_o mit dem hier verzeichneten Werth in die frühere) einführen, so berechnet sich das Gewicht G unseres Stickstoffvolums gemeinen Formel

$$G = V \cdot \frac{b-f}{760} \cdot \frac{1}{1 + {}^1/_{273}\, t} \cdot 0{,}001254 \qquad (4)$$

rthe der Dampftension f für verschiedene Temperaturen sind durch che ein für allemal ermittelt und in Tabellen zusammengestellt worden. ürzte) Tabelle der Art s. auf Seite 84.

be: Wie hoch beläuft sich das Gewicht eines Stickstoffquantums, ıng bei 20° C und 750 mm Barometerstand 50 ccm ergab?

timmung des Stickstoffs durch Ueberführung in Ammoh § 889³ entwickeln organische Verbindungen beim Glühen mit lkalien — am besten mit sogen. Natronkalk — ihren StickstoffForm von *Ammoniak.* Da die Umwandlung des Stickstoffs in (wenigstens bei den meisten organischen Substanzen) eine ganz *) ist, so lässt sich darauf eine sehr einfache Methode der quanStickstoffbestimmung gründen. Sie führt nach ihren Erfindern den Will-Varrentrapp'schen Methode.

Natronkalk innig gemischte Substanz wird in ein Verbrennungs-, reiner Natronkalk vorgelegt und dann wie gewöhnlich erhitzt. ıtwickelnden Ammoniakdämpfe lässt man in einem passenden Ge*Salzsäure* absorbiren. Man gewinnt dadurch allen Stickstoff in *Chlorammonium*, welches (neben überschüssiger Salzsäure) in der sich gelöst befindet. Man versetzt diese Lösung mit einer ausMenge *Platinchlorid*, verdampft das Ganze zur Trockne und wäscht ınd mit Alkohol aus. Dieser nimmt nur das im Ueberschuss vortinchlorid auf, und es verbleibt ein unlösliches Krystallpulver von *atinchlorid* (§ 851). Da somit diese Verbindung allen vorhanden Stickstoff einschliesst, so kann man aus deren Gewicht und ihrer Formel ($PtCl_4 . 2 NH_4Cl$) die Menge des Stickstoffs berechnen.

zur Ammoniakbildung erforderliche *Wasserstoff* wird (sofern nicht der ehalt der organischen Substanz an sich ausreicht) durch *Wasser* geles aus den alkalischen Hydroxyden hierbei sich abspaltet. Der disende Sauerstoff bewirkt Verbrennung der Kohle und Bildung kohlen-

Bequemer noch lässt sich die Menge des Ammoniaks (und somit (Stickstoffs) auf alkalimetrischem Wege (§ 625) erfahren, indem man dass irgend einer titrirten Säure auffängt. Wird die (im Ueberschuss anzuwei Säure nachher mittelst Normalalkalilösung vollständig neutralisirt, so man auch den durch Ammoniak gesättigten Antheil und daraus das Am selbst.

Die Methode von Will und Varrentrapp wird, weil leichter au bar, sehr häufig benutzt. Sie steht indess hinter der volumetrischen fern zurück, als sie nicht, wie jene, auf alle Substanzen anwendb Namentlich ist sie unbrauchbar für alle diejenigen Verbindungen. Stickstoff in Form von *Salpetersäure* oder irgend welchen Stickstoff enthalten.

892. Der **Sauerstoff** wird, wie oben schon angedeutet, stets au Verluste ermittelt, d. h. er ergibt sich, wenn man die Gewichtssumme übrigen Bestandtheile von der angewandten Substanzmenze in Abzug l

Aufstellung der chemischen Formel.

893. Aus dem Ergebniss der Elementaranalyse findet man durch einfache Rechnung die procentische Zusammensetzung der Verbindun handelt sich nun darum, wie man aus diesen Zahlen eine chemische F ableitet.

Atomistische Verhältnissformel. Nehmen wir als Beispiel an Elementaranalyse der *Essigsäure* habe zu folgenden Procentzahlen ge

Kohlenstoff . . .	40,0
Wasserstoff . . .	6,7
Sauerstoff . . .	53,3
	100,0

Wenn wir die gesuchte Formel vorläufig mit C_x H_y O_z bezeichne muss sich offenbar verhalten

$$Cx : Hy : Oz = 40,0 : 6,7 : 53,3$$

40,0 6,7 53,3

[redacted]

894. Molecularformel. Eine chemische Formel soll aber nicht blos er das relative Zahlenverhältniss, sondern womöglich auch über die rkliche Zahl der Atome Rechenschaft geben, welche die kleinste existenzäge Menge, d. i. ein Molecül der Verbindung ausmachen. Eine Formel) dieser Forderung genügt, wird Molecularformel genannt.

Die Verhältnissformel der *Essigsäure* z. B. lässt offenbar unentschieden, einem Molecül dieser Verbindung wirklich die Zusammensetzung CH_2O kommt, oder ob nicht die doppelte, dreifache u. s. w. Zahl von Atomen rin vorhanden seien. Die Molecularformel könnte denkbarer Weise auch H_4O_2 oder $C_3H_6O_3$ oder $C_4H_8O_4$ u. s. w. lauten, da diese Ausdrücke mmtlich der procentischen Zusammensetzung der Essigsäure Genüge leisten.

Die Feststellung der Molecularformel ist aber, abgesehen von allem igen, schon desshalb sehr wichtig, weil es nicht selten vorkommt, dass hrere, ganz verschiedene Substanzen gleiche procentische Zusammenzung besitzen. So stimmt z. B. die procentische Zusammensetzung der *chsäure* und die des *Traubenzuckers* genau mit der der *Essigsäure* über-, und es würde sich daher für diese durchaus verschiedenen Stoffe die iche Verhältnissformel berechnen. Es wird sich später ergeben, dass die reffenden Unterschiede durch die Verschiedenheit der Molecüle sich sehr hl erklären lassen. — Zur Ermittelung der Molecularformel besitzen r vorzüglich zweierlei Wege. Sie kann geschehen: a) durch die Bestimng der Dampfdichte; b) durch Erforschung des kleinsten Mengenverhältses, mit welchem die Verbindung an chemischen Vorgängen Theil nimmt.

895. Die Ermittelung der Molecularformel mit Hülfe der Dampfchte, die selbstverständlich nur bei flüchtigen Verbindungen möglich, nach unseren früheren Betrachtungen eine sehr einfache Sache. Wir sen aus § 876, dass man die (durch Versuche zu findende, auf Wasserf = 1 zu beziehende) Dampfdichte nur zu verdoppeln braucht, um zu ı Moleculargewicht der Verbindung zu gelangen, aus dem dann die lecularformel mit Hülfe der Verhältnissformel leicht sich berechnet. Die ıer erörterten Gesetzmässigkeiten über die Volumverhältnisse von Gasen Dämpfen haben sich speciell für die organischen Verbindungen durch- bestätigt.

Bleiben wir bei dem Beispiel der *Essigsäure*, so hat man (mittelst nachzu besprechender Methoden) gefunden, dass ihre Dampfdichte = 30. nach muss das Moleculargewicht, d. i. die Summe der Gewichte sämmter vorhandenen Atome 60 betragen. Aus der empirisch gefundenen, einsten Zusammensetzung:

$$\begin{array}{lcr} C & = & 12 \\ H_2 & = & 2 \\ O & = & 16 \\ \hline CH_2O & = & 30 \end{array}$$

bt sich nur die Hälfte dieses Werthes, mithin muss unsere Verhältnissel verdoppelt werden, und die Molecularformel der Essigsäure lautet $C_2H_4O_2$.

896. Die **Methoden**, deren man sich zur **praktischen Ausfüh**
Dampfdichtebestimmung bedient, können hier nur **kurz angedeute**
Es sind ihrer hauptsächlich zwei:

1) Nach dem Verfahren von Dumas ermittelt man das Gew
bekannten Gas- oder Dampfvolums durch Wägen in einem Glasballon v
ausgemessenem Rauminhalt. — Um das Gewicht des Dampfes zu erhal
man natürlich das Gewicht des Ballons in luftleerem Zustand kenne
indess keineswegs nöthig, das Gefäss wirklich luftleer zu machen, den
wicht der darin enthaltenen Luft lässt sich — aus der bekannten Gas
Luft und dem Rauminhalt des Ballons — durch Rechnung finden und
lufthaltig gewogenen Ballon subtrahiren.) Temperatur- und Druckve
unter denen der Dampf im Ballon eingeschlossen, und andererseits der B
haltig gewogen wurde, sind hierbei natürlich in ganz ähnlicher Weise z
sichtigen, wie dies bezüglich der volumetrischen Stickstoffbestimmung (§
Erörterung gelangte.

2) Bei der Methode von Gay-Lassac befolgt man das umgekehr
indem man eine bekannte Gewichtsmenge der Substanz vollständig verd
das Volum dieses Dampfes hinterher ausmisst. — Man lässt zu dem Zw
ein Glaskügelchen eingeschlossene Substanz in einem mit Quecksilber
mit der Mündung unter Quecksilber getauchten Messcylinder aufsteig
erhitzt man den Cylinder von aussen (durch Umgeben mit heissem Wass
Luft oder dergl.), bis die Substanz, das dünnwandige Kügelchen zer
sich vollständig verflüchtigt hat. Der Dampf treibt das Quecksilber in
herab, und indem man den Stand der Quecksilberkuppe an der Skala
abliest, ergibt sich das Volum des Dampfes für genau zu ermittelnde V
des Drucks und der Temperatur. —

Die eine wie die andere Methode führt schliesslich zu dem nämlich
niss: man erfährt das Gewicht eines Dampfvolums von bekannter Gr
bekannten Temperatur- und Druckverhältnissen. Man hat jetzt nur da
zu berechnen, welches einem gleichen Volum *Wasserstoff* unter genau
lichen Bedingungen zukommen würde, und gelangt dann durch einfach
zu der gesuchten Dampfdichte. (1 l Wasserstoffgas wiegt laut § 118
malen Verhältnissen 0,0896 g. Die zur Umrechnung des Normalvolums
weitige Druck- und Temperaturverhältnisse nothwendige Formel lässt si
das umgekehrte bezweckenden — § 87 — leicht ableiten.)

897. Die Feststellung der Molecularformel auf Grund des I
Mengenverhältnisses, mit welchem die Verbindung an chemisc

[redacted]

lben können wir seinen Gehalt an *Silber* erfahren: er ergibt sich zu pCt. Das an 100 fehlende (= 35,3 pCt.) repräsentirt die Summe der ren Bestandtheile, die wir kurzweg den „Rest" nennen wollen. Wir n demnach im *essigsauren Silber* auf je

64,7 Gew. Th. *Silber* : 35,3 Gew. Th. **Rest**

in auf

108 Gew. Th. *Silber* = } : 59 „ „
1 Atom = Ag }

Da das ganze Verhalten der Essigsäure dafür spricht, dass sie 1 basisch sie bildet nur 1 Reihe, neutral reagirender Salze), so denken wir uns essigsaure Silber dadurch entstanden, dass 1 Atom *Silber* an die Stelle 1 Atom *Wasserstoff* der Säure eintrat. — Wenn aber die kleinste enzfähige Menge = 1 Molecül unseres Salzes sich zusammensetzt aus

Ag + 59 Gew. Th. **Rest**,

uss das Molecül der Säure bestehen aus

H + 59 Gew. Th. **Rest**.

finden demnach für die *Essigsäure* das Moleculargewicht 1 + 59 = 60. Da die Verhältnissformel CH_2O nur die Gewichtssumme 30 ergibt (s. oben), nuss dieser Ausdruck verdoppelt werden, und wir gelangen zu der cularformel $C_2H_4O_2$. (Das Ergebniss ist also genau das nämliche, wie durch Bestimmung der Dampfdichte erzielte.)

Anmerk: Das *essigsaure Silber* hat hiernach die Zusammensetzung $C_2H_3O_2Ag$. s, wie gesagt, das einzige Silbersalz der Essigsäure ist, so ersehen wir aus m Beispiel bereits, dass der *Wasserstoff* organischer Säuren keineswegs r seiner ganzen Menge nach durch Metalle ersetzbar ist.

2) Die Milchsäure besitzt, wie schon vorhin erwähnt, ebenfalls die nt. Zusammensetzung der Essigsäure, und es kommt ihr daher die iche Verhältnissformel zu. Die Analyse des *milchsauren Silbers* führt gen zu ganz abweichenden Resultaten. Für 1 Molecül dieses Salzes be- en sich nämlich:

108 Gew. Th. *Silber* } + 89 Gew. Th. **Rest**,
= Ag }

n für die Säure

H + 89 Gew. Th. **Rest**:

s sich das Moleculargewicht 90 ergibt. Dieses ist 3 mal so gross, als m Verhältniss CH_2O entsprechen würde — folglich muss die Formel eifacht werden, und die Molecularformel der *Milchsäure* lautet $C_3H_6O_3$.

Constitution der organischen Verbindungen.

398. Isomerie. Es ward schon wiederholt darauf hingewiesen, das Sub- en von gleicher procentischer Zusammensetzung (daher gleicher Ver- issformel) oft ganz verschiedene chemische Eigenschaften besitzen. Der- e heissen im allgemeinen isomere Verbindungen. Die Ursachen der erie müssen offenbar in irgend welchen Verschiedenheiten der Molecüle indet liegen.

Die sehr verschiedenen Eigenschaften der *Essigsäure* und *Milchsäure* trotz gleicher procentischer Zusammensetzung finden eine genügende Erklärung in der verschiedenen (Gewichts-)Grösse ihrer Molecüle. Aus den oben ermittelten Molecularformeln

$$\textit{Essigsäure}\ C_2H_4O_2\,;\quad \textit{Milchsäure}\ C_3H_6O_3$$

ersieht man, dass das Gewicht eines Milchsäuremolecüls $1^1/_2$ mal so gross, wie das eines Molecüls Essigsäure. — Isomere Verbindungen von ungleicher Moleculargrösse heissen **polymere** Verbindungen.

899. Es gibt indess auch zahlreiche Substanzen, welche bei gleicher Moleculargrösse dennoch in ihrem gesammten Verhalten so wesentlich von einander abweichen, dass man sie nothgedrungen als ganz verschiedene Verbindungen ansehen muss. Diese Fälle der engeren oder eigentlichen **Isomerie** sind nur dadurch erklärbar, dass man eine verschiedenartige Anordnung der Atome in den (ihrer Atomzahl nach unveränderten) Molecülen voraussetzt. Man sagt demgemäss: die isomeren Verbindungen besitzen verschiedene **Constitution.**

So kennt man z. B. dreierlei Substanzen — wir nennen sie vorläufig *A*, *B* und *C* — von der genau übereinstimmenden Molecularformel $C_3H_6O_2$. Wenn schon sämmtlich farblose Flüssigkeiten, sind sie doch durch Geruch, specif. Gew. und Siedepunkt erheblich unterschieden, mehr aber noch in ihren chemischen Eigenthümlichkeiten.

A verhält sich wie eine entschiedene Säure — man nennt sie *Propionsäure* —; *B* und *C* reagiren neutral. Kocht man die Substanzen mit Kalilauge, so ergeben sich folgende ganz verschiedene Umsetzungsprodukte:

$$(A)\quad C_3H_6O_2 + KOH = \underset{\textit{Propionsaures Kalium}}{C_3H_5O_2K} + \underset{\textit{Wasser}}{H_2O}$$

$$(B)\quad C_3H_6O_2 + KOH = \underset{\textit{Essigsaures Kalium}}{C_2H_3O_2K} + \underset{\textit{Methylalkohol}}{CH_4O}$$

$$(C)\quad C_3H_6O_2 + KOH = CHO_2K + C_2H_6O$$

ise, wie die Atome darin gruppirt sind, nur mehr oder minder wahrscheinliche thmassungen hegen. Jegliche Constitutionsformel wird daher nie as potitiv Sicheres, sondern nur das Ergebniss bestimmter Anschauungs-sen (Theorieen) sein können. Man nennt sie desshalb auch die „theoretische rmel", im Gegensatz zu den „empirischen" (Verhältniss- und Mole-arformeln), welche wirkliche Thatsachen ausdrücken.*) — Selbstverständ-ı darf auch eine theoretische Formel mit bekannten Thatsachen niemals Widerspruch stehen; ihr Zweck ist, uns neben den Thatsachen zugleich che Vorstellungen an die Hand zu geben, die das Verständniss mischer Vorgänge erleichtern, die Unterschiede und Wechselbeziehungen mischer Verbindungen besser veranschaulichen sollen. Dieser Bedeutung Constitutionsformeln entspricht ihre dritte und gebräuchlichste Benennung: „rationelle Formeln" (was man etwa mit „Vorstellungs-Formeln" über-zen könnte).

901. **Aufstellung theoretischer Formeln. Radicale.** Sehen wir zu, lche Vorstellungen z. B. wir uns von der Constitution der nach der gemein-nen Molecularformel $C_3H_6O_2$ zusammengesetzten Substanzen (§ 899) auf und ihres verschiedenen Verhaltens zu bilden vermögen.

1) Die Verbindung *A* (*Propionsäure*) verhielt sich schlechtweg als Säure, d zwar als 1basische Säure. Ihr Salz (propionsaures Kalium) unterscheidet h von der ursprünglichen Substanz nur dadurch, dass an die Stelle von Wasserstoffatom 1 Kaliumatom trat. Die Thatsache, dass die Propion-re unter ihren 6 Wasserstoffatomen nur eines enthält, das durch Metalle tretbar ist, können wir ausdrücken durch die Constitutionsformel

$$C_3H_5O_2 . H$$
Propionsäure

che der Vorstellung Raum gibt, dass das Molecül dieser Verbindung neben fester gefügten Atomgruppe $C_3H_5O_2$ noch ein vereinzeltes Wasserstoff-m in mehr isolirter Stellung enthalte. — Wir wollen diesen, die „Basicität" Säure (im gegenwärtigen Falle den 1basischen Charakter der Propionsäure) ı Ausdruck bringenden Wasserstoffantheil der Kürze halber als *„basischen sserstoff"* unterscheiden.

2) Auch die Verbindung *B* kann augenscheinlich nicht als Ganzes gefügt ı; ebensowenig aber dürfen wir darin die vorige Atomgruppe $C_3H_5O_2$ vor-setzen, denn die Berührung mit Kali genügt, nicht nur den vorhandenen sserstoff, sondern auch den Kohlenstoff zu spalten, nach der schon mit-heilten Gleichung

$$(B) \quad C_3H_6O_2 + KOH = \underset{\textit{Essigsaures Kalium}}{C_2H_3O_2K} + \underset{\textit{Methylalkohol.}}{CH_4O}$$

Die Thatsache, dass aus unserer Verbindung (unter Abspaltung gewisser me) ein Salz der *Essigsäure* hervorgeht, macht jedenfalls die Annahme

*) Die empirischen Formeln sind ja im Grunde nichts anderes als überein-stimmige Umschreibungen der durch Erfahrung gefundenen Zusammen-ung. Dass dieses Uebereinkommen der Chemiker durch eine Theorie (die nahme von Atomen) mit veranlasst wurde, berührt die Thatsachen selbst ht im mindesten, sondern nur deren Ausdrucksweise.

am wahrscheinlichsten: die Substanz *B* selbst sei ebenfalls eine ***essigsaure*** V bindung. Geben wir der (gleichfalls 1basischen) Essigsäure die **Constituti** formel

$$C_2H_3O_2 . H$$

Essigsäure,

so sind als „essigsaure Verbindungen" offenbar solche Substanzen zu trachten, die an Stelle des basischen Wasserstoffs irgend ein anderes Elem (ein Metall : bei den Salzen) — oder aber eine die Rolle des einfachen St übernehmende Gruppe von Elementen: d. i. ein sogen. **Radical** enthalte

Fassen wir aber unsere Verbindung $C_3H_6O_2$ als die Essigsäureverbind eines Radicals auf, so kann dieses Radical selbst nichts weiter sein, als nach Abzug der (in der *Essigsäure* mit basischem *Wasserstoff* verbunden Gruppe $C_2H_3O_2$ verbleibende Rest:

$$C_3H_6O_2 \text{ minus } C_2H_3O_2 = CH_3.$$

Man hat dies gemuthmasste Radical CH_3 mit dem Namen *Methyl* belegt. es wäre daher die Verbindung *B* gleichbedeutend mit „*essigsaurem Meth* was sich durch die Constitutionsformel

$$C_2H_3O_2 . CH_3$$

Essigsaures Methyl

ausdrücken lässt.

Diese Auffassung verbreitet uns erst ein klareres Licht über die Z setzungsweise der Verbindung durch Kali: die Elementengruppe *Methyl* tau mit dem Element *Kalium* einfach den Platz aus, wie dies die folgende Gleich versinnlicht:

$$\underset{\text{Essigsaures Methyl}}{C_2H_3O_2 . CH_3} + \underset{\text{Kaliumhydroxyd}}{KOH} = \underset{\text{essigsaures Kalium}}{C_2H_3O_2 . K} + \underset{\text{Methylhydroxyd.}}{CH_3OH}$$

Der neben essigsaurem Kalium aus der Spaltung hervorgehende so „*Methylalkohol*", ist daher anzusehen als ein dem (Kaliumhydroxyd analo Hydroxyd des *Methyls*:

Der empirischen Ausdrucksweise entspricht die rationelle Formel

[redacted]

902. Wesen und Bedeutung der Radicale. Unsere Vorstellungen n der Constitution der Verbindungen beruhen demnach auf der Annahme n Radicalen, d. h. von Atomgruppen innerhalb des Molecüls, lche gewissen chemischen Angriffen gegenüber als fester ge- gt sich erweisen, wesshalb sie bei chemischen Wechselzer- tzungen aus einer Verbindung in andere Verbindungen unver- dert mit übergehen können.

Thatsachen der anorganischen Chemie und daran geknüpfte, den obigen nz ähnliche Betrachtungen haben uns auch auf jenem Gebiet bereits hin und der zu Radicalen geführt. Man erinnere sich des *Ammoniums* (§ 627), an *an* (§ 498), an gewisse cyanhaltige Eisenverbindungen (§ 747). Auf dem biet der organischen Chemie werden uns noch weit zahlreichere Radicale chäftigen, und es ist daher nothwendig, über die wahre Bedeutung dieses griffs sich völlig ins Klare zu setzen. Andernfalls läuft man sehr leicht fahr, Thatsachen und Vorstellungen zu verwechseln. Man darf eben nie- ls vergessen, dass der Begriff eines Radicales ein rein hypothetischer, d dass die wirkliche Existenz derartig enger begrenzter Atomgruppen erhalb der Verbindungen selbst durchaus nicht mit Sicherheit zu er- sen ist.

Dass die als „Cyanverbindungen" betrachteten Substanzen (§ 498 u. ff.) rklich ein Radical CN als solches, d. h. im fertigen Zustand enthalten, ist ganz hrscheinlich, weil es gelingt, den Stoff *Cyan* für sich thatsächlich darzu- llen; z. B. durch Erhitzen der Quecksilberverbindung HgC_2N_2. Ein vollgültiger weis, dass in dem sogen. *Cyanquecksilber* fertiges Cyan schon enthalten sei, ist er hierdurch noch nicht erbracht, denn es könnte ja denkbarer Weise erst mit m Zerfall der ersten Verbindung (HgC_2N_2) die zweite, einfachere (CN) sich lden. — Der mangelnde Beweis darf uns indess nicht hindern, an jener An- hme festzuhalten und ihr dadurch Ausdruck zu geben, dass wir statt der „empi- schen" Formel HgC_2N_2 die „rationelle" $Hg(CN)_2$ (od. in einfacherer Schreibweise gCy_2) gebrauchen. Die Annahme gewährt den grossen Vortheil, dass sie, ohne gend welchen Thatsachen zu widerstreiten, das chemische Verhalten der frag- hen Verbindungen weit besser veranschaulicht; und dieser Vortheil würde selbst nn nicht vorloren gehen, wenn wir mit der Annahme irrten.

Die zahlreichen Substanzen, welche aus der Vereinigung des Ammoniaks t Säuren etc. hervorgehen, haben wir als Verbindungen eines Radicales „*Ammo- m*" hingestellt, lediglich aus dem Grunde, weil uns die Annahme von der istenz dieses (für sich nicht darstellbaren) Radicals die sonst schwer zu deutende hnlichkeit von Ammoniak- und Metallverbindungen am besten versinnlicht. Die rmeln, deren wir uns zum Zweck dieser Versinnlichung bereits bedienten, waren der That nichts weiter als Constitutionsformeln. — Mit der Formel $NO_3.NH_4$ B. wollten wir ausdrücken, dass die betreffende Verbindung, da sie sich dem *petersauren Kalium* $NO_3.K$ ganz ähnlich verhält, als „*salpetersaures Ammonium*" trachtet werden soll. Der wirkliche Beweis, dass die Verbindung Ammonium solches enthalte, oder auch nur, dass der Stickstoffgehalt der Verbindung auf eierlei Gruppen vertheilt sei, lässt sich jedoch nicht erbringen; wollten wir auf den Ausdruck der nackten Thatsache beschränken, so müssten wir uns der pirischen Formel $N_2O_3H_4$ bedienen.

Von den überaus zahlreichen Radicalen, deren man sich zur besseren Veran- hanlichung der Vorgänge bei organischen Verbindungen bedient, hat bis tzt kaum ein einziges für sich isolirt werden können. Aber selbst wenn sich eines derselben als wirklich existirend erweisen sollte, so würden dadurch e Vortheile, welche uns aus ihrer Annahme erwachsen, durchaus nicht schmälert werden. Die Annahme von Radicalen ist ein wesentlich prak- isches Hülfsmittel, über die Aehnlichkeiten und Unterschiede der Verbindungen

und über ihr wechselseitiges Verhalten einen bessern Ueberblick zu erla sie gewährt angesichts der enormen Mannigfaltigkeit und der oft sehr co cirten Zusammensetzung der organischen Verbindungen eine kaum zu behrende Stütze des Gedächtnisses.

903. Nach dem gesagten ist einleuchtend, dass die Annahme von calen in einer bestimmten Verbindung mehr oder minder **willkürlich** is sein darf. Wenn wir die Radicale ganz allgemein als „Atomgruppen trachten, die bei einer bestimmten chemischen Einwirkung (oder bei Reihe chemischer Einwirkungen) als unveränderte Reste aus der setzung hervor- und in die neue Verbindung mit übergehen: so ist klar bei Wechsel der chemischen Einwirkung auch ein wechselnder Rest der bindung, eine anders beschaffene Atomgruppe, mit einem Wort: ein anderes Radical hervortreten kann. Man wird daher in der näm Verbindung bald dies bald jenes Radical annehmen dürfen, je nachdem dasselbe einen gerade in Betracht kommenden Vorgang am besten ve licht. — Beispiel:

Die *Essigsäure* wird durch Berührung mit Basen für gewöhnlic soweit zersetzt, dass sich ihr basischer *Wasserstoff* gegen Metall austa

$$\underset{\textit{Essigsäure}}{C_2H_3O_2.H} + \underset{\textit{Kaliumhydroxyd}}{KOH} = \underset{\textit{essigsaur. Kalium}}{C_2H_3O_2.K} + \underset{\textit{Wasser.}}{H_2O}$$

Man könnte daher den unverändert bleibenden Rest $C_2H_3O_2$ schon Essigsäure voraussetzen, ihn als das Radical der Essigsäure gelten die Essigsäure selbst als die Wasserstoffverbindung, die essigsauren als die Metallverbindungen dieses Radicals auffassen.

Wird indess ein essigsaures Salz mit Aetzkali stark erhitzt, so tiefer greifende Zersetzung:

$$\underset{\textit{Essigsaur. Kalium}}{C_2H_3O_2.K} + \underset{\textit{Kaliumhydroxyd}}{KOH} = \underset{\textit{kohlensaur. Kalium}}{CO_3K_2} + \underset{\textit{Sumpfgas.}}{CH_4}$$

[redacted]

gefasst und *Hydroxyl* benannt worden ist. *Kaliumhydroxyd* (Aetzkali) wäre ach nichts anderes als „*Hydroxyl-Kalium*" K.OH; das *Wasser* gleichbedeutend „*Hydroxylwasserstoff*" H.OH.

904. Wenn man alle Reste, die irgend eine Zersetzung überdauern, als licale ansehen wollte, so wäre begreiflicherweise die Zahl der letzteren ezu unbegrenzt. Damit wäre aber offenbar nicht viel gewonnen. Man raucht daher den Ausdruck Radicale meist nur für solche Atomgruppen, bei einer grösseren Reihe von chemischen Vorgängen sich unzersetzt ahren, und das sind begreiflicherweise in der Regel nur einfachere mcomplexe.

Von der *Salpetersäure* z. B. wissen wir, dass sie mit grosser Leichtigkeit einen il ihres Sauerstoffs abgibt; es wäre daher ganz widersinnig, den Atomcomplex , nur weil er bei der Wechselwirkung mit Basen sich unverändert erhält, als ical (eine fester gefügte Atomgruppe!) aufzufassen. — Wenn wir vielmehr achten, dass bei sehr vielen Zersetzungsarten der Salpetersäure die Gruppe NO_2 itrogruppe") sich abspaltet, so hat die Betrachtung derselben als Radical schon grössere Berechtigung; denn einmal ist sie bekanntlich (als *Stickstoffperoxyd*, 8) für sich existenzfähig, dann aber kann sie als solche in zahlreiche (organische) bindungen eingeführt und durch geeignete Mittel denselben wieder entzogen den.

Immerhin ist ersichtlich, dass die Wahl der Radicale der persönlichen sicht einen weiten Spielraum lässt, und so erklärt es sich, dass die miker sich hierüber noch keineswegs völlig geeinigt haben. — Dies gilt greiflich auch von der Constitution der Verbindungen, denn unsere stellungen über die Constitution gründen sich ja wesentlich auf die Voraussetzung von Radicalen. Die Constitutionsformeln beruhen daher (im gensatz zu den empirischen) durchaus nicht auf strenger Vereinbarung, len sich vielmehr in verschiedenen Werken häufig sehr abweichend angeben.

---

905. Substitution. Substitution heisst soviel als „Vertretung" oder setzung", und es kann dieser Ausdruck ganz allgemein gebraucht werden, n bei irgend einem chemischen Vorgang ein Verbindungsbestandtheil ment oder Radical) durch einen anderen ersetzt wird. In diesem allgemeinsten Sinne ist Substitution gleichbedeutend mit dem Begriffe der ahlverwandtschaft" (§ 17).

Wenn z. B. bei der Einwirkung eines Metalles auf Säuren Wasserstoff ch das Metall verdrängt wird:

$$ClH + Na = ClNa + H$$
$$NO_3H + Na = NO_3Na + H$$
$$SO_4H_2 + \overset{II}{Zn} = SO_4\overset{II}{Zn} + H_2$$

können wir sagen: der Wasserstoff dieser Verbindungen ist durch Metall stituirt" worden; die entstandenen Salze sind „Substitutionsprodukte" der ren. — Wenn bei der Wechselwirkung zwischen Säuren und Basen das liche geschieht, unter gleichzeitiger Bildung von Wasser:

$$ClH + Na.OH = ClNa + H.OH$$
$$\underset{\text{Essigsäure}}{C_2H_3O_2.H} + K.OH = \underset{\text{essigsaures Kalium}}{C_2H_3O_2.K} + H.OH$$

ehmen wir eine doppelte Vertretung wahr und könnten daher von 2 Substitutionen sprechen: wir erhalten als Substitutionsprodukt der Säure ein Salz;

das Substitutionsprodukt für die Basis wäre das *Wasser*. — In diesen I sind die neuen Produkte von den ursprünglichen Substanzen ihren Eige nach völlig verschieden.

806. Im engeren Sinne spricht man von „Substitution", und g man den Ausdruck „Substitutionsprodukte" nur bei solchen Verbi welche mit der Substanz, aus der sie hervorgehen (der „Muttersu noch gewisse Eigenschaften gemein haben und namentlich deren che Charakter noch mehr oder minder bewahren. Dieser Fall tritt uns der organischen Chemie sehr häufig entgegen und zwar besonders, s sich um Vertretung des *Wasserstoffs* durch Halogene (oder gewis cale) handelt. — Beispiele:

Wenn man auf *Grubengas* CH_4 freies *Chlor* (in allmählig ge Menge) einwirken lässt, so beobachtet man successive die folgen gänge:

$$\begin{aligned} CH_4 &+ 2Cl = HCl + CH_3Cl \\ CH_3Cl &+ 2Cl = HCl + CH_2Cl_2 \\ CH_2Cl_2 &+ 2Cl = HCl + CH\,Cl_3 \\ CH\,Cl_3 &+ 2Cl = HCl + CCl_4. \end{aligned}$$

Indem also (durch Bildung von Salzsäure) dem Grubengas successiv stoffatome entzogen werden, tritt zugleich für jedes derselben ein C in die Verbindung mit ein. Die neu entstandenen Verbindungen s nach Ergebnisse einer mehr oder minder vollständigen Ersetzung de stoffs durch Chlor.

Diese neuen Substanzen sind aber in ihrem chemischen Verh der Ausgangsverbindung bei weitem nicht so verschieden wie etwa Säuren. Die Substanzen sind gleichsam noch „Grubengas", we Stelle von *Wasserstoff* mehr oder weniger *Chlor* enthält; der c Charakter der Muttersubstanz ändert sich nur allmählig mit d

[redacted]

Essigsäure	$C_2\ H_3\ O_2 . H$
Monochloressigsäure .	$C_2H_2Cl\ O_2 . H$
Dichloressigsäure . .	$C_2H\ Cl_2O_2 . H$
Trichloressigsäure . .	$C_2\ Cl_3\ O_2 . H.$

chst dem Chlor und den ganz ebenso sich verhaltenden Elementen und *Jod**) wirken auch gewisse Radicale oft substituirend. So lich die Atomgruppe NO_2 (*Stickstoffperoxyd*), welche als sogenannte ruppe je 1 Atom Wasserstoff zu ersetzen vermag und dadurch eine als „Nitrosubstanzen" bezeichneter (meist leicht explodirender) cher Verbindungen hervorbringt. Das bekannteste Beispiel der Art lie *Nitrocellulose* oder Schiessbaumwolle. (Vergl. § 171 und näheres llulose").

7. Insofern fast jegliches Radical (jeder „Verbindungsrest") an die on Wasserstoff in Verbindungen einzutreten vermag, könnte man die sse Mehrzahl der organischen Verbindungen als Substitutionsprodukte teren Sinne betrachten, und auf diese Weise das fast unbegrenzte er organischen Stoffe von einer relativ kleineren Anzahl einfacher zu- gesetzter Kohlenstoffverbindungen ableiten. In der That laufen die ungen der theoretischen Chemie vorzüglich hierauf hinaus, doch ge- man für derartig „abgeleitete" Verbindungen nicht mehr den Aus- Substitutionsprodukte, sondern die allgemeinere Bezeichnung **Derivate** Abkömmlinge").

thümlichkeiten des Kohlenstoffatoms als Ursache der igfaltigkeit der Kohlenstoffverbindungen. Theorie der Structur.

8. Die überraschende Mannigfaltigkeit der Kohlenstoffverbindungen kann ur in besonderen Eigenschaften der Kohlenstoffatome begründet liegen, dieselben befähigen, anderweitige Atome in viel grösserer Zahl und Man- gkeit an sich zu fesseln, als das bei den übrigen Elementen der Fall ist.

9. **Wechselseitige Anziehung der Atome.** Die Fähigkeit gleichartiger gleichartiger Atome, zu Molecülen — eines Elements oder einer chemischen lung — zusammenzutreten, kann in nichts anderem beruhen, als in den eigenen Anziehungskräften. Welcher Art diese nur auf unmessbar Entfernungen zur Geltung kommenden Kräfte sind, wissen wir nicht; so ess ist sicher, dass sie bei Atomen verschiedener Elemente von sehr ver- ner Wirksamkeit sein müssen, denn nur so kann das überaus ungleiche gungsbestreben der Stoffe erklärt werden. — Wir wissen ferner, dass die itige Anziehung ungleicher Atome der Regel nach grösser ist, als zwi- leichartigen, denn ohne das würden sich zwei Elemente überhaupt nicht

---

Uebrigens wirken die Halogene nicht immer substituirend, sondern be- ch oft völlig zerstörend auf die organischen Verbindungen ein (§§ 227; Letzteres gilt aber meistens nur für die complicirter zusammengesetzten en des Pflanzen- und Thierreichs, und auch hierbei ergeben sich häufig Substitutionen der aus dem Zerfall hervorgehenden einfacheren Produkte.

vereinigen können. Das **Ueberwiegen** der Anziehung ungleichartiger A gegenüber der gleichartiger äussert sich eben in dem, was wir „**chemische** **wandtschaft**" nennen; das Zustandekommen einer „**Verbindung**" wird dadurch ermöglicht, dass die stärkere Anziehung die schwächere (der gleichar Atome im Molecüle des Elements) überwindet. — Beispiel:

Die Vereinigung des *Chlors* mit *Wasserstoff* geht bekanntlich streng genom nicht von Atom zu Atom (etwa nach der Gleichung $H + Cl = HCl$), sonder Molecül zu Molecül vor sich:

$$HH + ClCl = HCl + HCl \qquad (\S$$

910. Erklärung der Werthigkeit. Wenn uns auch, wie gesagt, das W der chemischen Anziehungskräfte noch unbekannt ist, so können wir uns vorstellen, dass die anziehende Kraft eines Atoms auf gewisse **Punkte** des (gleichsam wie bei einem Magneten) vorherrschend concentrirt sei. Nehmen an, dass die Atome gewisser Elemente nur 1 solchen Hauptanziehungspunk wissermassen Magnetpol), bei anderen aber deren 2, 3, 4 u. s. w. besitzen, so sich die verschiedene **Werthigkeit** der Elemente (§ 39) als eine natürliche dieser Voraussetzung.

Die Zahl der **Hauptanziehungspunkte** eines Atoms — oder wi früher sagten, seiner „Verwandtschaftseinheiten" — bedingt die **Zahl der** **den Atome** welche es an sich zu fesseln vermag, und damit zunächst au Zahl seiner möglichen Verbindungen. Wenn wir uns die Zahl der Anziel punkte durch Bindestriche veranschaulichen, so ist aus den Beispielen

$$\overset{I}{H}- \qquad \overset{I}{Cl}- \qquad -\overset{II}{O}- \qquad -\overset{III}{N}< \qquad >\overset{IV}{C}<$$

sogleich ersichtlich, dass dem *Kohlenstoff* eine weit mannigfaltigere Verbin fähigkeit zu Gebote steht, als (in absteigender Folge) dem *Stickstoff*, *Sauersto* *Chlor* oder *Wasserstoff*.

911. Gesättigte und ungesättigte Verbindungen (Radicale). — man sich beispielsweise die Zahl der möglichen *Wasserstoff*-Verbindungen ver wärtigt, so leuchtet ein, dass deren für *Chlor* 1, für *Sauerstoff* 2, für *Stick*

[redacted]

›a sie demnach noch weiter mit Wasserstoff (oder anderen Elementen etc.) ereinigen lassen, so verhalten sich die ungesättigten Verbindungen nicht wie **Radicale**, und zwar sind es 1-, 2-, 3werthige Radicale, je nachdem rzielung der gesättigten Verbindung noch 1, 2, 3 Atome Wasserstoff (oder stellvertretenden Elementes) erforderlich.

ı der Gruppe $\overset{IV}{C}H_3$ z. B. begegnen wir einem uns bereits bekannten Radicale (§ 901²), und ersehen, dass dasselbe (da zur völligen Befriedigung des ıigen Kohlenstoffs noch 1 einwerthiges Atom fehlt) ein 1werthiges Radical lt. In der That vereinigt es sich mit 1 Atom Wasserstoff zu *Methylwasser-* $H_3.H$ (= Sumpfgas oder Methan CH_4); mit 1 Atom Chlor zu *Methylchlorid* :l u. s. w.

ie Gruppe $\overset{IV}{C}H_2$ (*Methylen*) verhält sich als 2werthiges Radical und ergibt Atom Chlor die Verbindung *Methylenchlorid* $CH_2.Cl_2$. — Die am unvoll- gsten befriedigte Gruppe $\overset{IV}{C}H$ endlich ist 3werthig und erzeugt mit Chlor ter dem Namen *Chloroform* bekannte, gesättigte Verbindung $CH.Cl_3$.*)

anz ebenso können auch die ungesättigten Gruppen $\overset{III}{N}H$; $\overset{III}{N}H_2$ (letztere man „*Amidogruppe*"), sowie die „*Hydroxylgruppe*" $\overset{II}{O}H$ (§ 903) als Radi- elten, deren Werthigkeit sich nach dem gesagten von selbst ergibt.

nmerkung: Dass bei weitem die meisten derartigen Radicale für sich existiren können, hat nichts befremdliches. Eben weil sie noch freie An- gspunkte besitzen, werden sie, aus einer Verbindung ausscheidend, alsbald eue einzugehen trachten, und, wenn sie nichts anderes vorfinden, (ähnlich ;ien Atomen der Elemente) unter sich sich vereinigen. — Die Verbindung das Radical *Methyl*) z. B. lässt sich nicht darstellen, weil im Momente der heidung je 2 Methylgruppen unter sich zusammentreten, und eine zwar ɜre (§ 898), aber mit Methyl keineswegs identische Verbindung $CH_3 + CH_3$ H_6 („*Dimethyl*") erzeugen. — Aus der Verdoppelung der an sich nicht ɪzfähigen Hydroxylgruppe OH ergibt sich das *Wasserstoffhyperoxyd* O_2H_2).

12. Wir haben die Anziehungskräfte verschiedenwerthiger Atome ($\overset{I}{Cl}$, $\overset{II}{O}$, $\overset{III}{N}$, $\overset{IV}{C}$) nur in ihrer Einwirkung auf die 1werthigen Atome (des Chlors oder rstoffs) betrachtet; wie werden sich mehrwerthige Atome unter ein- verhalten? — Es können hier die zwei Fälle eintreten: a) Die Elemente leichwerthig, b) sie sind ungleichwerthig.

) Bei gleichwerthigen Elementen ist zunächst am wahrscheinlichsten, dass ıit gleicher Zahl von Anziehungspunkten ausgestatteten Atome mittelst dieser Punkte sich fesseln und dadurch vollständiges Gleichgewicht oder W. eine gesättigte Verbindung herbeiführen. So in den Beispielen:

$$\overset{II}{Zn} = \overset{II}{O} \qquad \overset{II}{Hg} = \overset{II}{S}$$

Zinkoxyd *Quecksilbersulfid*

che Verbindungen ihrem ganzen Verhalten nach in der That als gesättigte müssen.

Wie man sieht, sind alle diese Chlorverbindungen nichts anderes, als die ıem neuen Gesichtspunkte betrachteten und dementsprechend mit anderen belegten „Substitutionsprodukte" der gesättigten Verbindung *Methan* (§ 906).

b) Bei **ungleichwerthigen Elementen** werden aller Voraussi sämmtliche Anziehungspunkte des minderwerthigen Atoms durch (sprechende Anzahl des höherwerthigen mit Beschlag belegt werden. Da letzteren hierbei noch 1 oder mehrere freie Anziehungspunkte verbl bilden beide Atome eine ungesättigte Gruppe; die Verbindung wird den (eines 1- oder mehrwerthigen Radicales besitzen. Die Beispiele

$$-\overset{IV}{C}\equiv\overset{III}{N} \qquad\qquad =\overset{IV}{C}=\overset{II}{O}$$

machen uns anschaulich, wesshalb aus einem Kohlenstoff- und Stickstofi 1 werthige Radical *Cyan* hervorgeht, und dass der unvollständig gesättiḷ bindung CO (dem *Kohlenoxyd*) der Charakter eines 2 werthigen Radicales Beide lassen sich leicht — und zwar auf dem Wege directer Vereinig gesättigte Verbindungen überführen:

$$\overset{I}{K}-\overset{IV}{C}\equiv\overset{III}{N} \qquad\qquad \overset{II}{O}=\overset{IV}{C}=\overset{II}{O}$$

Cyankalium *Kohlendioxyd.*

Anmerkung: Das Kohlenoxyd ist eins der wenigen für sich existe Radicale. Bei dem Cyan trifft dieses streng genommen nicht zu. Wa her als freies Cyan (§ 500) betrachteten und mit Cy oder CN bezeichnet Dampfdichte zufolge (§ 895) eigentlich „*Dicyan*" Cy_2 oder C_2N_2. (Ve § 911, Anmerk.)

913. Gegenseitige Anziehung gleichartiger Atome. Vielfach Thatsachen sprechen dafür, dass auch die kleinsten Massentheilchen o cüle der freien Elemente aus mehreren Atomen bestehen,*) s diese gleichartigen Atome im Molecül ebenfalls mit erheblicher Kraft si menhalten. (Erklärten wir doch hieraus z. B. die wesentlich gesteig bindungsfähigkeit der Elemente im Moment ihrer Ausscheidung aus (bindung. Der sogen. „Status nascendi" ist eben der Zustand, wo sich (noch nicht zu Molecülen gruppirt haben, vergl. § 152.)

Ein „freies" Element wäre demnach streng genommen nichts weite

[redacted]

— O — O — ˙ — N = N — = N — N =

— C ≟ C — ⋯ C = C ⋯ C — C ⋯

erartig gleichsam „unvollständig geschlossenen" Molecülen aber müsste noth-
, eben weil sie noch freie Anziehungspunkte besitzen, eine ausnehmend
Verbindungsfähigkeit zukommen. Für sich möchten sie sehr wahrschein-
ıum existenzfähig sein; in Verbindung mit anderen Elementen, zu einem
ssenem Ganzen vereinigt, könnten wir sie uns wohl vorstellen. Aus einer
lung abgeschieden, würden diese „unvollständigen" Molecüle (ähnlich den
Atomen in statu nascendi) sogleich neue Verbindungen einzugehen trachten,
venn dazu die Gelegenheit fehlt, ihre wechselseitige Bindung vervoll-
gen. (Die Bindung — O — O — würde etwa übergehen in die vollkommene
g O = O).

ızüglich der freien Elemente liegen im allgemeinen keine zwingenden
vor, von der einfachsten Annahme der vollständigen Bindung ihrer Atome
ecül abzugehen *). — Bezüglich der chemischen Verbindungen gewisser
ıte gibt man jedoch der Vermuthung Raum, dass die Verknüpfung ihrer
unter Umständen allerdings eine unvollständige sei.

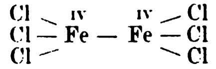
5. Wechsel der Werthigkeit. Der vorzüglichste Grund letzterer An-
liegt in dem Wechsel der Werthigkeit**), den man bei ein und demselben
ıt nicht selten beobachtet. Solchen zeigen z. B. *Eisen* und einige andere
, je nachdem sie Oxydul- oder Oxydverbindungen eingehen (§ 737). Es
sich das Eisenatom

2werthig im *Eisenchlorür* $FeCl_2$

3werthig im *Eisenchlorid* $FeCl_3$ (oder Fe_2Cl_6).

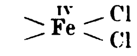
irt man die früher schon beiläufig erwähnte Ansicht, das Eisen sei constant
ıig, so lässt sich der scheinbare Widerspruch beseitigen, wenn man im *Eisen-*
2 Eisenatome, durch 1fache Bindung zusammengehalten — wir sagten
ein „Doppelatom" — voraussetzt. Die Zusammensetzung des Eisenchlorids
ich dann so ausdrücken:

Eisenchlorid



as *Eisenchlorür* müsste hiernach entweder schlechtweg als „ungesättigte"
dung [1] angesehen werden — oder aber als die (gesättigte) Verbindung
ls zweier Eisenatome, die unter sich doppelt verknüpft sind [2]:

enchlorür



oder

[1] [2]

Die lebhaft gesteigerte Affinität, welche einige Elemente in besonderen
den äussern, liesse sich indess wohl durch unvollständige Bindung erklären.
die Formel O = O ein Molecül des gewöhnlichen *Sauerstoffs* bezeichnet, so
man das *Ozon* durch die Formel — O — O — oder (da im Molecül des
drei Atome vorhanden zu sein scheinen) noch wahrscheinlicher durch die
— O — O — O — ausdrücken

Einen ganz willkührlichen Wechsel der Werthigkeit anzunehmen, wie dies
r geschieht, ist mit dem Begriffe des Wortes nicht wohl vereinbar. Der
ıd, dass man in einigen Fällen (beim Stickstoff z. B.) noch nicht im Stande
h über die Ursachen des Werthigkeitswechsels befriedigenden Aufschluss
en, kann hieran nichts ändern.

Dass das Molecül des *Eisenchlorids* in der That 2 Eisenatome enthält, ist als gewiss (nach dem Ergebniss von Dampfdichtebestimmungen); für (wenig flüchtige) *Chlorür* konnte diese Frage noch nicht mit gleicher Si entschieden werden.

916. Verhalten der Kohlenstoffatome. Atomverkettung. Die M faltigkeit der Kohlenstoffverbindungen ergibt sich als eine nothwendige Folge, wenn wir annehmen, dass die Kohlenstoff die Fähigkeit besitzen, einen Theil ihrer Werthigkeit unter sic zugleichen.

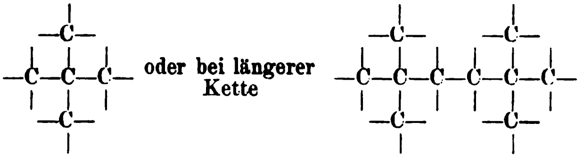
Die gegenwärtig von der Mehrzahl der Chemiker vertretene Ansicl dahin, dass bei allen Kohlenstoffverbindungen, welche mehr als 1 Aton Elementes enthalten, obiges der Fall sei, indem nicht blos 2, sondern 3, 4 (bis zu einer beliebigen Anzahl) der an sich stets 4werthigen Kohlenst sich gleichsam kettenartig aneinander zu reihen vermögen, unter theilwei gleichung ihrer Verwandtschaft.

Denken wir uns (unter Berücksichtigung der § 914 erörterten Bindun eine grössere Anzahl Kohlenstoffatome in continuirlicher Folge zusammer so sind zunächst nachstehende Fälle möglich:

Art der Verkettung.	symbolische Darstellung.	Allgemei druck der keit eine von n
1) Durchweg einfache Bindung:	—C—C—C—C— (jedes C oben und unten mit einer Bindung)	. . (2n + 2
2) durchweg doppelte Bindung:	=C=C=C=C=	 4
3) wechselnd ein- und dreifache Bindung:		
bei gerader Atomzahl { a.	—C≡C—C≡C—	 2
bei gerader Atomzahl { b.	≡C—C≡C—C≡	 6

[redacted]

17. **Mit** der obigen Zusammenstellung ist aber die Zahl der Möglichkeiten ängst nicht erschöpft. Statt eine fortlaufende Reihe von Kettengliedern hmen, kann man sich vorstellen, dass um je 1 Kohlenstoffatom 4 andere am sich lagern, z. B.



8. **Man** kann die weitere Annahme zulassen, dass die in der obigen Dar- sweise (§ 916) als „offene Kette" erscheinenden Atomgruppirungen nach es **Ringes** sich schliessen, indem die freien Anziehungspunkte des letzten durch die des ersten sich ausgleichen. — Derartiges ist natürlich nur für eine solche Kette, deren Endglieder eine gleiche Zahl freier An- spunkte aufweisen. (Die Anordnungen 3 c und 4 c fallen daher für diese inweg; d. ist mit c. in beiden Fällen identisch; ferner ergibt sich sofort, vorhin von einander unterschiedenen Möglichkeiten a. und b. nunmehr in sammenfallen.) — Folgende Uebersicht mag dazu dienen, die Vorstellung „Kohlenstoffringe" (von denkbar kleinster Atomzahl) sinnbildlich zu n:

[1] [2] [3] [4]

e man sieht, würden die Gruppirungen [2] und [3] unfähig sein, an irgend Verbindungen sich zu betheiligen; sie wären höchstens im freien Kohlen- nkbar. Die Gruppirungen [1] und [4] dagegen wären ohne weiteres der ung noch fähig; und zwar müsste sich erstere als 6 werthig, letztere g erweisen. Oder, wenn man mit n ganz allgemein die Zahl der vor- n Kohlenstoffatome bezeichnet: so wäre ein durchgehends einfach ver- r „Kohlenstoffring" $2n$-werthig, der abwechselnd einfach und doppelt fte n-werthig.

). **Grundlagen der Structurtheorie.** Wollte man alle diese Möglich- erücksichtigen, so würde man kaum in Verlegenheit sein, für die Zusammen- jedweder Verbindung (wofern nur deren Moleculargrösse bekannt ist) welche Erklärung zu finden. Es ist aber nicht einmal nöthig, alle die Fälle in Anspruch zu nehmen, sondern es haben sich einige wenige, ver- mässig einfache Annahmen genügend erwiesen, die bis jetzt bekannten hen befriedigend zu deuten.

e Lehre von der gegenseitigen Bindung der Atome im Molecül oder, wie wöhnlich sagt, von der „chemischen Structur" der Kohlenstoffver- en, deren Grundgedanken wir in dem vorstehenden zu erläutern versuchten, nur der folgenden Hypothesen:

Die an sich constant 4 werthigen Kohlenstoffatome besitzen die Fähig- h unter einander in der Weise zu binden, dass ein Theil ihrer Affinitäten gleicht. Die Werthigkeit der so sich ergebenden Kohlenstoffcomplexe ist icht mehr gleich der 4fachen Summe der vorhandenen Kohlenstoffatome, eine geringere.

2) Die gegenseitige Bindung der Kohlenstoffatome erfolgt hauptsächlich zweierlei Art:

a) Durch Vermittelung nur **einer** Affinitätseinheit und dann nach Art einer offenen Verkettung, die entweder eine continuirlich laufende (§ 916, Fall 1) oder auch eine verzweigte (§ 917) sein kan

b) Durch Vermittelung von **einer** und **zwei** Affinitätseinheit abwechselnder Folge, und dann meist nach Art eines geschlossenen Ri (Fall [4] des § 918).

Nicht unbedingt nöthig, aber für die Deutung gewisser Thatsachen förd ist die weitere Annahme:

3) Die **einfache** Bindung der Kohlenstoffatome geht in eine **mehrfache** in dem Mass als (durch Austritt fremder Atome) weitere Affinitätseinheiten für disponibel werden und umgekehrt. (Als entsprechendes Beispiel vergl § 915 entwickelten Structurformeln für *Eisenchlorid* und *Eisenchlorür* [2].)

920. Es lässt sich nicht wohl in Abrede stellen, dass in der Beschrän auf wenige Annahmen — unter vielen von anscheinend gleicher Berechtigu eine gewisse Willkür liegt. Es lässt sich indess dies rechtfertigen durch Erwägung, dass jene Voraussetzungen einmal den bekannten Thatsachen genü zweitens und hauptsächlich aber dadurch, dass eine Reihe weiterer Schlüss denen jene Voraussetzungen führen, sich in soweit sämmtlich bestätigt habe man im Stande war, sie durch Experimente zu prüfen. — Man konnte z. B Grund obiger Annahmen die Existenz oder Nichtexistenz gewisser Verbindu im voraus wahrscheinlich machen; die auf wirkliche Darstellung solcher „vo gesagter" Substanzen gerichteten Bestrebungen haben bisher Nichts ergeben sich mit jenen Sätzen nicht vereinbaren liesse.

Demungeachtet darf man diese theoretischen Speculationen nicht als sicher Erwiesenes ansehen. Und noch weit weniger darf man sich — durch den Namen „Structur" — zu der Meinung verleiten lassen, als soll Theorie der Atomverknüpfung eine Vorstellung geben von der räumlichen ordnung der Atome. Die „Fesselung" der Atome vermittelst gewisser ziehungspunkte ist nicht so zu verstehen, als wenn sie nach dieser oder

[redacted]

:fahrungsgesetzmässigkeiten bezüglich der Zusammensetzung organischer Verbindungen.

921. Homologe Reihen. Unter der grossen Zahl der Kohlenstoffverdungen lassen sich solche zusammenfinden, die bei chemisch wie physisch sehr ähnlichem Verhalten auch bezüglich ihrer Zusammensetzung in ichtlich naher Beziehung stehen. Wenn man nämlich Verbindungen von ichem (oder auch fehlendem) Sauerstoffgehalt nach ihrem Gehalt an Kohlenf und Wasserstoff ordnet, so lassen sich Reihen aufstellen, bei denen die den letzteren Elemente eine streng proportionale Zunahme zeigen. Und r erhöht sich für je 1 *Kohlenstoff*atom der *Wasserstoff* um 2 Atome. rartige Verbindungen werden homologe genannt, in ihrer Zusammenhörigkeit bilden sie eine homologe Reihe. — Homologe Reihen repräsenn z. B. die folgenden

Kohlenwasserstoffe:

[a]		[b]		[c]	
Methan	$C\,H_4$	—		—	
Aethan	C_2H_6	*Aethylen*	C_2H_4	*Benzol*	$C_6\,H_6$
Propan	C_3H_8	*Propylen*	C_3H_6	*Toluol*	$C_7\,H_8$
Butan	C_4H_{10}	*Butylen*	C_4H_8	*Xylol*	$C_8\,H_{10}$
Pentan	C_5H_{12}	*Amylen*	C_5H_{10}	*Cumol*	$C_9\,H_{12}$
Hexan	C_6H_{14}	*Hexylen*	C_6H_{12}	*Cymol*	$C_{10}H_{14}$
u. s. w.		u. s. w.		u. s. w.	

Alkohole:		**Säuren:**	
Methylalkohol	$C\,H_4\,O$	*Ameisensäure*	$C\,H_2\,O_2$
Aethylalkohol	$C_2H_6\,O$	*Essigsäure*	$C_2H_4\,O_2$
Propylalkohol	$C_3H_8\,O$	*Propionsäure*	$C_3H_6\,O_2$
Butylalkohol	$C_4H_{10}O$	*Buttersäure*	$C_4H_8\,O_2$
Amylalkohol	$C_5H_{12}O$	*Valeriansäure*	$C_5H_{10}O_2$
Hexylalkohol	$C_6H_{14}O$	*Capronsäure*	$C_6H_{12}O_2$
u. s. w.		u. s. w.	

Abgesehen von dem ganz entsprechenden chemischen Charakter zeigen, s gesagt, die Glieder solch homologer Reihen auch in ihren physikalischen genschaften sowie im gesammten äusseren Verhalten viel Uebereinstimmen; die vorhandenen Unterschiede aber treten um so stärker hervor, je iter die Glieder sich von einander entfernen. — So zeigt sich mit Zunahme s Kohlenstoffs eine continuirliche Abnahme der Flüchtigkeit, und es hat h dabei die Gesetzmässigkeit ergeben, dass die Siedepunkte je zweier nachbarten Glieder um eine stets gleiche Anzahl von Graden verschieden id. (Bei der Kohlenwasserstoffreihe [c] z. B. beträgt die Siedepunktsferenz für je CH_2 sehr annähernd 28°, bei den Alkoholen 20° C.).

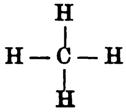
Das Erfahrungsgesetz der Homologie und der darin sich aussprechende rthigkeitswechsel des Kohlenstoffs entbehrte lange Zeit jeder Erklärung. Durch Lehre von der Structur begründet es sich höchst einfach: die abnehmende rthigkeit ist eine Folge gegenseitiger Bindung der Kohlenstoffatome.

Betrachtung der homologen Reihen vom Standpunkte der Structurtheorie.

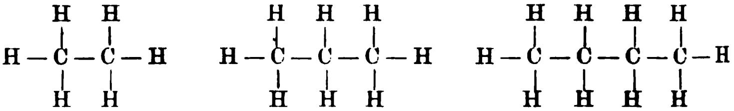
922. Wir wollen nachstehend sehen, wie man sich von dem Gesetze Homologie auf Grund der Structurlehre Rechenschaft zu geben vermag, i wir versuchen, die Zusammensetzung der betreffenden Verbindungen durch geei Structurformeln auszudrücken. Wir halten uns zunächst an die einfac Verbindungen, die Kohlenwasserstoffe.

Reihe des Methans (Kohlenwasserstoffe [a]: CH_4; C_2H_6; C_3H_8 . . allgemeine Formel $C_n H_{2n+2}$). — Das *Methan* oder Grubengas selbst ist, wir wissen, die vollständig gesättigte Verbindung des einfachen Kohlenstoffat wir geben ihm die schematische Formel

Methan:

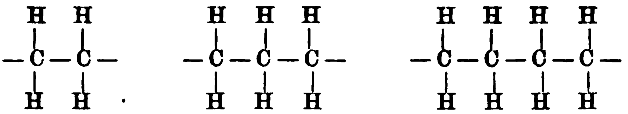


Die Abnahme der Werthigkeit bei den übrigen Gliedern erklärt sich leicht, wenn wir annehmen, dass sämmtliche Kohlenstoffatome nicht blos Wasserstoff, sondern auch unter sich verknüpft sind. Da nun die Reihe l dass für jedes neue Kohlenstoffatom nicht mehr als 2 Wasserstoffatome hi kommen, so sind durch den Eintritt des neuen Kohlenstoffatoms offenbar 2 Wert keiten verloren gegangen. Dieser Verlust aber kann nur dadurch gedeutet we dass je zwei Kohlenstoffatome 1 Werthigkeit unter sich ausgeglichen haben: (sich in einfacher Bindung befinden. Es erhellt dies aus folgender Schreibw



Aethan *Propan* *Butan*

[redacted]



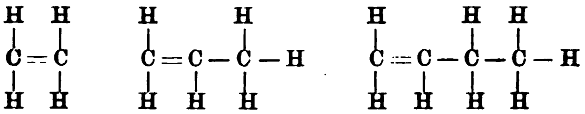
Aethylen *Propylen* *Butylen*

einfacherer Schreibweise:

Methylen	CH_2	=	$-CH_2-$
Aethylen	C_2H_4	=	$-CH_2-CH_2-$
Propylen	C_3H_6	=	$-CH_2-CH_2-CH_2-$
Butylen	C_4H_8	=	$-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-$ etc.

der That **verhalten** sich alle diese Verbindungen als ungesättigte, wie weise daraus hervorgeht, dass sie mit 2 Atom *Chlor*, *Brom* u. s. w. sich ›reinigen lassen. —

Da man indess nicht wohl voraussetzen kann, dass ihre freien Anziehungs- schlechthin in Unthätigkeit verharren, so ist die Ansicht wahrscheinlicher, allen den letztgenannten Verbindungen 1 Paar **doppelt verknüpfter** offatome sich finde — das aber ebenfalls mit **einfacher** Bindung fürlieb sobald ein neu hinzutretendes Element (*Chlor* z. B.) die betreffenden ı für sich beansprucht. Die Verbindungen würden danach zwar unge- **rscheinen**, aber nicht wirklich sein, und sich etwa auf folgende Weise ben lassen:



Aethylen *Propylen* *Butylen*

acher geschrieben:

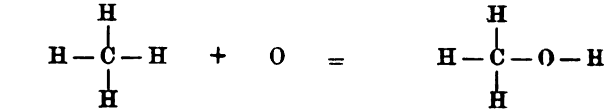
Aethylen	C_2H_4	=	$CH_2{=}CH_2$
Propylen	C_3H_6	=	$CH_2{=}CH-CH_3$
Butylen	C_4H_8	=	$CH_2{=}CH-CH_2-CH_3$
Amylen	C_5H_{10}	=	$CH_2{=}CH-CH_2-CH_2-CH_3$

durch die empirische Gleichung: $C_3H_6 + 2Cl = C_3H_6Cl_2$ ausgedrückte e, dass 1 Molecül *Propylen* mit 2 Atom *Chlor* sich **direct** verbindet, ›rnach eine Umänderung der Structur:

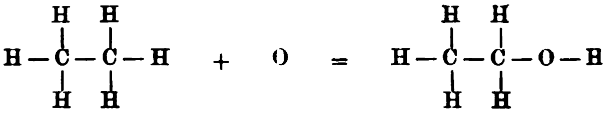
ussetzen, welche, weil mit 2 freien Valenzen begabt, die Anziehung der ne ermöglicht. (Vergl. § 919[3].)

Reihe des Methylalkohols (CH_4O; C_2H_6O; C_3H_8O . . . . . allgem. $C_nH_{2n} + {}_2O$). Wie aus den Formeln ersichtlich, unterscheiden sich die ieser Reihe von denen der Kohlenwasserstoffe [a] nur durch den Gehalt tom Sauerstoff. — Wie aber kann in diese augenscheinlich gesättigten sserstoffe ein solches Atom eintreten, und zwar so, dass die neue Ver- wiederum eine gesättigte bleibt? (Die Alkohole verhalten sich nämlich gemässig als *gesättigte Verbindungen*, lassen sich nicht mit anderen Ele-

menten direct vereinigen.) — Offenbar ist dieses nur dadurch möglich, das (2werthige) Sauerstoffatom beim Eintritt in die Verbindung beide Vale opfert, indem es sich in die Atomverkettung mit einfügt:



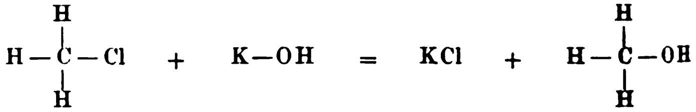
Methan *Sauerstoff* *Methylalkohol.*



Aethan *Sauerstoff* *Aethylalkohol.*

Wenn man diese Gleichungen aufmerksamer betrachtet, so zeigt sich, dass u Alkohole nichts anderes sind, als „Kohlenwasserstoffe", in denen 1 Wasserstoff ersetzt ist durch die 1werthige Gruppe — O — H oder kürzer OH, welche hi als Radical functionirt. Wir nannten sie *Hydroxyl* (§ 911). Die Alkohole demnach Hydroxyl-Substitutionen oder besser gesagt Hydroxyl-Derivate Kohlenwasserstoffe.

Anmerkung 1. In der That lassen sich, zwar nicht die Kohlenwassers selbst, aber z. B. deren Chlorsubstitutionen (§ 906) durch Austausch des gegen *Hydroxyl* in Alkohole leicht umwandeln; so durch Erhitzen mit Aetz



Monochlormethan „*Hydroxylkalium*" (*Kaliumhydroxyd*) *Kaliumchlorid* „*Hydroxylmethan*" (*Methylalkohol*).

Anmerkung 2. Eine directe Oxydation der Kohlenwasserstoffe zu holen, wie sie die obigen, nur der Verdeutlichung dienenden Gleichungen a drücken scheinen, ist praktisch nicht ausführbar.

[redacted]

sere Säuren wiederum zu der Kohlenwasserstoffreihe [a]: ***Methan*** **etc. in einer gen Beziehung stehen.**

Es ward bereits (§ 903) als Beispiel erwähnt, dass ***essigsaures Kalium*****, mit** *liumhydroxyd* erhitzt, *kohlensaures Kalium* und Sumpfgas, d. i. ***Methan*** erzeugt:

$$C_2H_3O_2 . K \; + \; KOH \; = \; CO_3K_2 \; + \; CH_4$$

n kann (die betreffenden Produkte im voraus berücksichtigend) die Gleichung ch so schreiben:

$$\underset{\textit{Essigsaures Kalium}}{CH_3.CO_2K} \; + \; \underset{\textit{Kaliumhydroxyd}}{KOH} \; = \; \underset{\textit{kohlensaures Kalium}}{CO_3K_2} \; + \; \underset{\textit{Methan.}}{CH_3.H}$$

nach wäre die *Essigsäure* selbst ($C_2H_4O_2$) ausdrückbar durch die Formel

$$\underset{\textit{Essigsäure}}{CH_3.CO_2H,}$$

h. sie kann als „*Methan*" betrachtet werden, welches an Stelle des vierten ms *Wasserstoff* die Gruppe CO_2H enthält.

Wie lässt sich dies nun vom Standpunkte der Structurlehre deuten? — Die ppe CO_2H (*Carboxyl* genannt) muss offenbar 1 werthig sein, wenn sie den gen Zweck erfüllen soll, und dieses ergibt sich auch in der That, wenn man sich wie folgt construirt denkt:

$$\textit{Carboxyl:} \qquad \begin{array}{l} -C=O \\ \;\;\,| \\ \;\;\,O-H \end{array}$$

nach setzt sich das Carboxyl gleichsam aus 2 näheren Gruppen zusammen, lich aus der doppelt verknüpften *Kohlenoxyd*gruppe C = O, welche 2 werthig und aus der 1 werthigen *Hydroxyl*gruppe O H; das Ganze ist mithin 1 werthig.)

Fügen wir also dies Glied an Stelle eines *Wasserstoff*atoms in die Structur- el ein, so gelangen wir zu folgender Formulirung:

$$\begin{array}{ccc} & H & \\ & | & \\ H- & C & -H \\ & | & \\ & H & \end{array} \qquad\qquad \begin{array}{cccc} & H & & \\ & | & & \\ H- & C & - & C=O \\ & | & & | \\ & H & & O-H \end{array}$$

oder einfacher:

$$\underset{\textit{Methan}}{CH_4} \qquad\qquad \underset{\text{„\textit{carboxylirtes Methan}"} \; = \; \textit{Essigsäure.}}{CH_3-CO-OH}$$

kt man sich in diesen Formeln das dem Carboxyl angehörige Wasser- atom beispielsweise durch *Kalium* ersetzt, so hat man ein essigsaures z.)

Anmerkung: Natürlich steht nichts entgegen, auch den Rest CH_3 (=*Methyl*, 4, Anmerk. 3), da er in den gedachten Verbindungen sich unverändert erhält, „Radical" zu betrachten: dann ist die Essigsäure als *Carboxyl-Methyl* zu ichnen.

926. Nach obigem Vorbild lassen sich nun die Structurformeln der übrigen en unserer Reihe leicht construiren. — Die *Ameisensäure* (da sie noch CH_2 iger enthält, als die Essigsäure) ist nichts weiter als „*Carboxylwasserstoff*" und lt die Formel

$$\begin{array}{l} H-C=O \\ \;\;\;\;\;\;| \\ \;\;\;\;\;\;O-H \end{array} \qquad \text{oder einfacher:} \qquad H-CO-OH$$

Um die **höheren** Glieder zu finden, braucht man nur in dem betreffenden (d. h. dem um 1 Atom Kohlenstoff **ärmeren**) Kohlenwasserstoffe 1 Wasserstoffatom durch Carboxyl zu ersetzen. Die Structurformeln der Reihe lauten sodann:

Ameisensäure	$C\,H_2\,O_2$ =	$H-CO-OH$
Essigsäure	$C_2H_4\,O_2$ =	$CH_3-CO-OH$
Propionsäure	$C_3H_6\,O_2$ =	$CH_3-CH_2-CO-OH$
Buttersäure	$C_4H_8\,O_2$ =	$CH_3-CH_2-CH_2-CO-OH$
Valeriansäure	$C_5H_{10}O_2$ =	$CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CO-OH$

u. s. w.

Anmerkung 1) Statt die Structurverhältnisse bis ins einzelnste aufzulösen, bedient man sich häufig (die Structur des Kohlenwasserstoffrestes als bekannt voraussetzend) auch abgekürzter Structurformeln und schreibt z. B. für

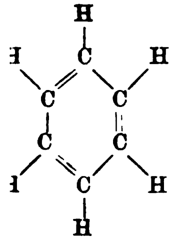
Propionsäure:	$C_2H_5-CO-OH$	oder auch	$C_2H_5.CO_2H$
Buttersäure:	$C_3H_7-CO-OH$	„ „	$C_3H_7.CO_2H$
Valeriansäure:	$C_4H_9-CO-OH$	„ „	$C_4H_9.CO_2H$ etc.

Anmerkung 2) Wie aus den (vollständig aufgelösten) Structurformeln ersichtlich, unterscheiden sich die Glieder der Ameisensäure-Reihe von den im Kohlenstoffgehalt **gleichen** Gliedern der Sumpfgasreihe (vergl. § 922) nur durch, dass sie an Stelle **einer** *„Methylgruppe"* $C\,H_3$ die *„Carboxylgruppe"* $CO-OH$ enthalten.

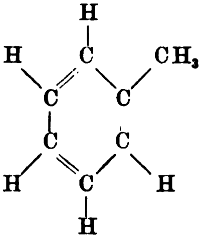
927. Es erübrigt noch die Betrachtung der § 921 unter [c] aufgeführten Kohlenwasserstoffe der

Reihe des Benzols (C_6H_6; C_7H_8; C_8H_{10} . . . . . C_nH_{2n-6}). Auch diese verhalten sich als gesättigte Verbindungen, insofern sie nicht ohne weiteres mit sonstigen Elementen oder Radicalen vereinigt werden können.

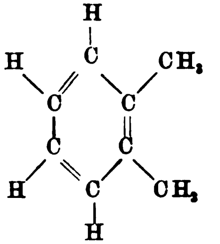
Im *Benzol* C_6H_6, dem erwiesenermassen niedersten Glied dieser Reihe, bringt der Kohlenstoff, wie man sieht, nur noch ¼ seiner normalen Werthigkeit zur Geltung. Um sich dies zu erklären, hat man zu folgender Annahme seine Zu-



Benzol



„Methylbenzol"
= Toluol



„Dimethylbenzol"
= Xylol.

n abgekürzte Structurformeln übersetzt lautet demnach die Reihe:

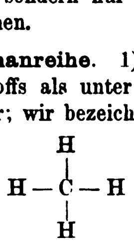
Benzol	C_6H_6	=	C_6H_6
Toluol	C_7H_8	=	$C_6H_5.CH_3$
Xylol	C_8H_{10}	=	$C_6H_4(CH_3)_2$
Cumol	C_9H_{12}	=	$C_6H_3(CH_3)_3$
Cymol	$C_{10}H_{14}$	=	$C_6H_2(CH_3)_4$

Ableitung isomerer Verbindungen.

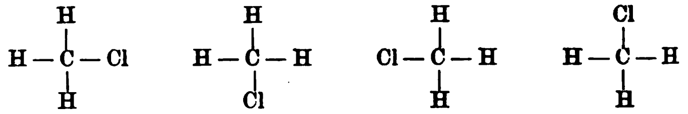
'28. Wenn die bisherigen Beispiele lehrten, dass die Structurtheorie sehr geeignet ist, die mannigfachen Wechselbeziehungen verschiedenartiger Verigen uns klarer zu deuten, so werden wir alsbald sehen, dass sie die Erscheinn der Isomerie (§ 898) nicht nur im allgemeinen erklärlich macht, sondern lreichen Fällen die Existenz isomerer Substanzen so zu sagen im voraus ızeigt.

Inter consequenter Beibehaltung der über die Art der Atomverknüpfung hten Voraussetzungen (§ 919) wird sich gleichwohl ergeben, dass für viele n vorigen Kapitel besprochenen Substanzen — unbeschadet ganz gleicher ımensetzung (identischer Molecularformel) — mehrere und zwar wesentlich iedene „Structurformeln" aufgestellt werden können. Wir dürfen daraus sen, dass auch bei gleicher Atomzahl die Anordnung der Atome im MoleL i. eben die „Structur" (oder Constitution) thatsächlich wechseln kann. . zusammengesetzte Substanzen von verschiedener Structur ihrer Molecüle n aber aller Voraussicht nach auch verschiedene Eigenschaften aufweisen: nnen nicht völlig identisch, sondern nur isomer sein. — Zur Erläuterung ı die folgenden Beispiele dienen.

29. Isomerieen der Methanreihe. 1) Für das **Methan** selbst ist (da ie 4 Valenzen des Kohlenstoffs als unter sich ganz gleichwerthig vorausı) nur 1 Structurfall denkbar; wir bezeichneten ihn durch das Schema:



n wir uns 1 Wasserstoffatom durch Chlor ersetzt, so erhalten wir 1 Substisprodukt: ***Monochlormethan*** CH_3Cl (§ 906) von stets völlig gleicher Beschaffenwelches Wasserstoffatom auch immer ersetzt sein mag. Die Bedeutung ɔrmeln:

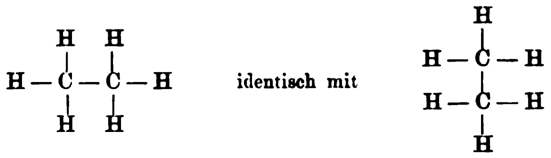


ist eine durchaus identische.

2) Führen wir (statt eines Elementes) das Radical *Methyl* CH_3 als tuirenden Bestandtheil für Wasserstoff ein:

$$CH_4 \text{ minus } H \text{ plus } CH_3 = CH_3-CH_3 = C_2H_6$$

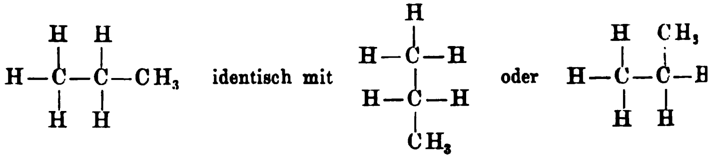
so erhalten wir „*Monomethylmethan*" = **Aethan**, und es ist auch hier offenb 1 Substitutionsprodukt, 1 *Aethan* möglich:



3) Denkt man sich 1 Wasserstoffatom des *Aethans* nochmals durch ersetzt:

$$CH_3-CH_3 \text{ minus } H \text{ plus } CH_3 = CH_3-CH_2-CH_3 = C_3H$$

so entsteht „*Monomethyläthan*" = **Propan** C_3H_8, und es ist



und allen übrigen denkbaren Bezeichnungsweisen.

4) Ersetzen wir aber weiterhin ein Wasserstoffatom des *Propans* (durch *Methyl*, so erhalten wir:

$$C_3H_8 \text{ minus } H \text{ plus } CH_3 = C_4H_{10} \text{ d. i. Butan.}$$

[redacted]

tom mit dem ihm zugehörigen Wasserstoff als eine Gruppe für sich, so lassen ich die Formeln auch folgendermassen darstellen:

(*A*)	(*B*)
CH_3	CH_3
CH_2	$CH.CH_3$
CH_2	CH_3
CH_3	

nd es zeigt sich, dass das Butan je nach seiner Structur aus ganz verschiedenen ruppen (oder wenn man will, „Radicalen") zusammengesetzt sein kann. Es acht dies die Existenz **zweier Butane** von verschiedenen Eigenschaften im raus wahrscheinlich — was auch die Erfahrung bestätigt.

Man nennt die Verbindung (*A*): *normales Butan*, die andere *Isobutan*.

5) Fährt man weiterhin fort, Wasserstoff durch Methyl zu ersetzen, so gelangt man demnächst zu **Pentan**:

$$\underset{\textit{Butan}}{C_4H_{10}} \text{ minus } H \text{ plus } \underset{\textit{Methyl}}{CH_3} = \underset{\textit{Pentan.}}{C_5H_{12}}$$

Je nachdem wir dabei vom normalen oder vom Iso-Butan ausgehen, rden wir natürlich auch wiederum verschiedene Pentane erhalten.

Im *normalen Butan* kann die Ersetzung erfolgen:

a) an einem der Aussenglieder;

b) an einem der mittleren Glieder;

im *Isobutan* ist sie denkbar:

c) an einem der Aussenglieder

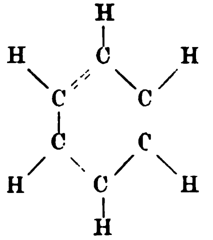
d) an dem letzten noch disponibeln Wasserstoffatom des mittleren Gliedes (wodurch dann das mittlere Kohlenstoffatom an 4 seinesgleichen gebunden erscheint).

Da, wie man sich leicht construiren kann, die Fälle b) und c) zu gleichem gebniss führen, so sind im ganzen **drei** isomere **Pentane** denkbar; sie sind auch atsächlich dargestellt worden.

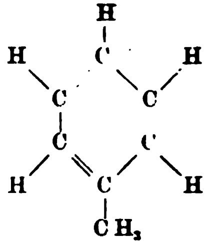
6) In ähnlicher Weise lässt sich leicht darthun, dass für die höheren Glieder serer Kohlenwasserstoffreihe die Zahl der verschiedenen Structurfälle und dat der möglichen Isomerieen noch erheblich sich steigert: dass beispielsweise isomere **Hexane, 9 Heptane** u. s. w. vorauszusehen sind — die man zum sten Theil auch factisch hat darstellen können.

930. Wie in der Reihe des Sumpfgases, so lassen sich für die höheren ieder auch bei den anderen Kohlenwasserstoffen, ferner bei den Alkoholen, uren u. s. w. entsprechende (und theilweise selbst noch zahlreichere) Isomerieen voraus ableiten, auf die wir hier des näheren nicht einzugehen brauchen. — ne kurze Betrachtung verdienen indess die ebenso mannigfaltigen wie eigentigen

931. Isomerieen der Benzolreihe. Wenn wir die früher benutzte schematische zeichnungsweise (unter Voraussetzung abwechselnd einfacher und doppelter ndung bei ringförmig geschlossener Gruppirung der Kohlenstoffatome, s. § 927) behalten, so ist sofort ersichtlich, dass für das **Benzol** C_6H_6 selbst nur Structurfall möglich ist. Ebenso ist nur 1 *Monochlorbenzol* C_6H_5Cl, nur 1 *Methylzol* $C_6H_5.CH_3$ = **Toluol** denkbar, da es offenbar gleichgültig ist, welches r (ganz gleichartig gruppirten) Wasserstoffatome wir uns ersetzt denken.

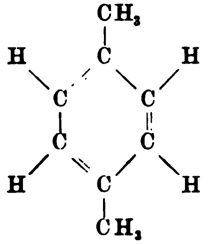


Einziges *Benzol*

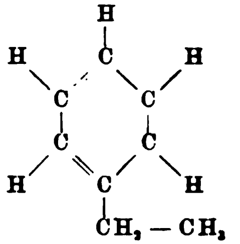


Einziges *Toluol* (*Methylbenzol*).

Da die höheren Glieder der Reihe (*Xylol*, *Cumol*, *Cymol*) um je CH schreiten, so lassen sie sich durch wiederholte Substitution von Methyl Wasserstoff ableiten. Während wir aber im Benzol nur **eine Art** Wass atome vorfanden, finden sich im Toluol deren schon **zweierlei**: nämlich W stoff des eigentlichen „Benzolkerns" und Wasserstoff der „Methylgr Je nachdem wir uns nun die weitere Substitution hier oder dort vor sich denken, werden sich augenscheinlich zwei Verbindungen von wesentlich versch Structur, **2 isomere Xylole** ergeben:



Xylol A.



Xylol B.

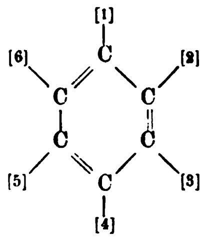
Xylol *A* ist zu betrachten als „*Dimethylbenzol*" $C_6H_4(CH_3)_2$

Xylol *B* dagegen als „*Methyl-Methylbenzol*" = *Aethylbenzol* $C_6H_5.C$

Für Cumol C_9H_{12} sind folgende Substitutions-Fälle denkbar:

[redacted]

| und [4] ein, so befinden sie sich in einer **symmetrischen** d zugleich in der denkbar grössten gegenseitigen Entfernung; Atome bei [1] und [2] oder endlich bei [1] und [3] ein, so wird unsymmetrische und die rela-Chloratome beidemal eine andere. [1] : [6] oder [1] : [2] und desgl. I : [5] oder [1] : [3] beziehungs-id, so sind im ganzen 3 wirklich turfälle denkbar, und in der That isomere *Dichlorbenzole* von merk-ı Eigenschaften darzustellen. — erstoffatome durch Chlor substi-sind die relativen Stellungen [1] : [2] : [4] oder [1] : [3] : [5] ander verschieden, und es müssten 3 *Trichlorbenzole* existiren, was der Fall ist. Das nämliche gilt



er Atome bewerkstelligte Substitution, wogegen, wie leicht ein-nffach und 1 sechsfach *gechlortes Benzol* sich möglich erweist. erhältnisse sich nicht ändern, wenn man (statt des Elementes cal z. B. *Methyl* als substituirenden Bestandtheil einführt, so für die höheren Glieder der Benzolreihe noch weit mehr Isomere vorhin (§ 931) zur Erörterung gelangten.

n Wirklichkeit: 3 *Dimethylbenzole* plus 1 *Aethylbenzol* = **4 Xylole**; plus 3 *Aethylmethylbenzole* plus 2 *Propylbenzole* = **8 Cumole** entsprechender Variirung der substituirenden Elemente oder ı sich die möglichen Isomerieen zu einer geradezu erstaunlichen

ʒ: Nicht alle theoretisch abzuleitenden Isomeren, aber doch eine l derselben hat man auch wirklich dargestellt, und es ist kaum ıs dies in der Folge noch allgemeiner gelingt.

alten anderer hochwerthiger Elemente.

ıuf Grund der vorstehenden Betrachtungen die Mannigfaltigkeit ·bindungen nichts befremdliches mehr bietet, so kann man doch ıge aufwerfen, warum nicht auch andere hochwerthige Elemente ·bindungsfähigkeit zeigen. Haben wir doch *Silicium*, *Zinn* u. a. ·rthig erkannt — warum also soll gerade das Kohlenstoffatom ihigkeiten ausgestattet sein?

uns (da wir das Gegentheil nicht beweisen können) die Atome Elemente mit ganz den nämlichen Fähigkeiten der Verkettung leuchtet gleichwohl ein, dass die Verbindungsmannigfaltigkeit nicht ausschliesslich von seiner Werthigkeit abhängen kann, r in erster Linie von dem Grade der Anziehung, die es auf ausübt, oder kurz ausgedrückt: von der Art seiner chemischen (Wesshalb ein Element *A* ein Element *B* kräftiger anzieht, ist uns vollständig unbekannt. Wir müssen uns mit der That-das diese Unterschiede, die eben den Begriff der grösseren oder schen Verwandtschaft" ausmachen, einmal vorhanden sind.)

e nun, dass die Verbindungen des **Kohlenstoffs** fast durch-*erstoff* enthalten, belehrt uns, dass die gegenseitige Anziehung

dieser beiden Elemente eine sehr erhebliche sein muss. Ist auch ihre un bare Vereinigung mit Schwierigkeiten verknüpft (§ 471), so spricht für doch die Erfahrung, dass die einfacher zusammengesetzten Kohlenwasserst vorab das *Sumpfgas* — zu den beständigsten Verbindungen gehören. gas, Benzol u. a. vertragen z. B. heftige Glühhitze, ohne sich zu zersetzen

Die anderweitigen Elemente, die man nach der Hochwerthigkei Atoms dem Kohlenstoff etwa zur Seite stellen könnte, lassen sich aber h lich ihrer Verwandtschaft zum *Wasserstoff* mit Kohlenstoff gar nicht verg *Siliciumwasserstoff* z. B. ist höchst unbeständig, § 527; die übrigen hochwe Elemente, wie *Zinn* u. a. zählen zu den Metallen, von denen wir wissen, das liche Wasserstoffverbindungen kaum existiren (§ 548).

Es ist hiernach mehr als wahrscheinlich, dass die Vielseitigkeit der l stoffverbindungen durch zwei Hauptursachen bedingt wird: a) durch d Werthigkeit des Kohlenstoffatoms und b) durch die erhebliche Verwan zwischen Kohlenstoff und Wasserstoff.

(Die betreffende Verwandtschaft hält rücksichtlich ihrer Stärke ger günstige Mitte. Wäre sie allzu gering, so würden complicirtere Kohlenwass wohl kaum existiren können; wäre sie zu bedeutend, so wären die manni Substitutionen nicht wohl denkbar.)

934. Das dem Kohlenstoff noch am meisten vergleichbare Eleme **Silicium**, bestätigt diese Vermuthung durchaus. Seine Verwandtscha Wasserstoff ist zwar gering; aber nicht ganz verschwindend. Das *Silicium stoffgas* besitzt die Zusammensetzung SiH_4 und entspricht daher völl Grubengas. Wie wir nun sahen, dass überaus viele, thatsächlich exi Kohlenstoffverbindungen complicirterer Art als Abkömmlinge des Grub sich auffassen lassen: so liegt die Vermuthung nahe, dass ähnliche Abkön auch aus dem Siliciumwassertoff hervorgehen könnten. Für jede „orga Kohlenstoffverbindung liesse sich eine entsprechende Verbindung des S erdenken. Wie dies früher schon angedeutet (§ 531), ist es nun factisch ge eine Anzahl Siliciumverbindungen darzustellen, welche den complicirter bindungen des Kohlenstoffs (also dem was man gemeinhin „organische

[redacted]

ɩeiten der betreffenden Elemente der Forschung weit grössere Schwierigbereiten, als die des Kohlenstoffs. Die Moleculargewichte der Kohlenstoffungen lassen sich (auf Grund von Dampfdichtebestimmungen etc.) im allen mit hinlänglicher Sicherheit feststellen, was bei den in der Regel nicht ɛn und überdies oft nicht krystallisirbaren Verbindungen des Siliciums u. a. nahmsweise möglich erscheint.

ɩildung und Zersetzung organischer Verbindungen.

5. **Entstehung derselben.** Die organische Chemie beschäftigt sich mit Verbindungen, die wir fertig gebildet dem Pflanzen- und Thierentnehmen, als auch mit solchen, die man niemals dort antrifft. e werden zum Theil durch wahre Synthese (d. i. durch Aufbau aus Elementen oder aus einfacheren Verbindungen) erhalten, grösserenɩber ergeben sie sich als künstliche Umwandlungsprodukte der Pflanzenɩierstoffe. Viele der natürlich vorkommenden organischen Substanzen sich — was man früher für unmöglich hielt — auf künstlichem Wege men, bei anderen ist dies noch nicht gelungen. (Vergl. § 884).

ɩn darf dabei nicht vergessen, dass die Chemie, und speciell die organische, ɩssenschaft noch sehr jung ist; eine genauere Kentniss organischer Verbindatirt überhaupt erst seit diesem Jahrhundert.

e Erfahrung hat gelehrt, dass die Pflanzen (wenigstens die höher irten) nichts weiter bedürfen, als *Kohlensäure*, *Wasser* und entsprechend ɜ Verbindungen des Stickstoffs und Schwefels (*Salpetersäure* oder *iak* [§ 218]; *Schwefelsäure* [§ 335] — in Form geeigneter Salze), um ɩraus ihren ganzen Reichthum an organischen Verbindungen zu er— In welcher Weise sie dieses bewerkstelligen, wissen wir nicht. Kenntniss beschränkt sich auf einige äussere Bedingungen, von denen stimmt aussagen lässt, dass sie mit jenen Vorgängen unzertrennlich ɔft sind.

enn wir beobachten, dass die Pflanzen aus sauerstoffreichen, nicht erbrennlichen Verbindungen (*Kohlensäure*, *Wasser* etc.) verbrennliche, ɩerstoffärmere Substanzen erzeugen, so ist dies nur möglich durch einen tionsvorgang, der sich ja auch durch das Freiwerden von Sauers den Pflanzen bethätigt (§ 459 u. ff.). Wir wissen, dass dieser Vorur in den grünen (chlorophyllhaltigen) Theilen der Pflanze erfolgt ss er ohne Mitwirkung des Lichts nicht stattfindet. Wie aber die ɩe veranlasst werden, sich gerade zu dieser oder jener organischen lung zu gruppiren: das eigentliche Wesen des chemischen Vorgangs noch vollständig räthselhaft.

n kann mit Bestimmtheit behaupten, dass keineswegs alle die organiSubstanzen, welche wir in der Pflanze antreffen, aus Kohlensäure, etc. direct hervorgehen; vielmehr scheint das bei verhältnissmässig nigen (insbesondere z. B. der *Stärke*) der Fall zu sein, während die meist erst durch spätere Umwandlungsprocesse gebildet werden. her Art, oder auch nur in welcher Folge sich diese Umwandlungen en, darüber hat man höchstens Vermuthungen, und auch das nur in

wenigen Fällen. Dass derartige Vorgänge weiterhin an die Gegenwa wisser **anorganischer** Stoffe (Salze von *Kalium*, *Calcium*, *Phosphorsäu* zum Theil unzertrennlich geknüpft sind, ist erwiesen; der Grund aber noch unaufgeklärt.

Die **Thiere** sind **nicht** befähigt, aus einfacheren (anorganischer bindungen die organischen Bestandtheile ihres Körpers zu erzeuge schöpfen dieselben aus der Pflanzenwelt und beschränken sich dara mehr oder minder umzuformen. Die Stoffwandlungen im Thierkörpe zwar z. Th. etwas genauer erforscht, als die in der Pflanze, aber e auch hierbei von einer irgendwie abgeschlossenen Erkenntniss durchau die Rede sein.

Die Zersetzungsweisen organischer Verbindungen

sind uns natürlich auch nur insoweit genauer zugänglich, als wir sie a **halb** des lebenden Organismus herbeiführen oder nachahmen können. weit über das Verhalten der organischen Substanzen gegen zersetzend flüsse sich etwas allgemeineres aussagen lässt, mag darüber das folgen merkt sein.

936. Freier Sauerstoff verändert bei gewöhnlicher Temperat Mehrzahl der organischen Verbindungen nicht, oder nur äusserst la Weit energischer wirkt er im Entstehungszustande, also in Form vo dationsmitteln (Salpetersäure, Chromsäure etc.), oder auch bei Geg gewisser poröser Substanzen (z. B. von fein zertheiltem Platin, §§ 127, 8 Die Oxydation ist bald eine unvollständige: zu neuen, sauerstoffrei organischen Stoffen führende; bald eine vollständig durchgreifende und dann als wesentlichste Produkte: *Kohlensäure* und *Wasser*, während de vorhandene *Stickstoff* insgesammt oder grösstentheils frei wird. — Bei [redacted]

Rest d... Salpetersäure in die Verbindung mit ein, und es bilden sich ... entweder (den Salzen vergleichbare) **salpetersaure Verbindungen**, ... auch sogen. **Nitrosubstanzen** (§ 906). — Viele, namentlich stick-...haltige Verbindungen complicirterer Art färben sich dabei **gelb** (Eiweiss-..., thierische Haut etc.).

Schwefelsäure verhält sich je nach ihrer Concentration und der Natur ... **Substanz** sehr verschieden. Mitunter erzeugt sie (den Nitroverbindungen ...eichbare) Substitutionsprodukte: **Sulfoverbindungen** genannt. Die ...licirteren Substanzen, zumal Pflanzen- und Thierstoffe werden meist ... **zerstört** und **verkohlt**, indem die Säure Wasserstoff und Sauerstoff ... Verbindung in Form von *Wasser* sich aneignet. — Verdünnte Schwefel-... zeigt oftmals das gerade entgegengesetzte Verhalten, insofern sie ...isse Verbindungen zur **Aufnahme** der Elemente des *Wassers* veranlasst. ...wandlung der Stärke $C_6H_{10}O_5$ in Traubenzucker $C_6H_{12}O_6$).

Alkalien (Aetzkali, Aetznatron etc.), in wässriger Lösung, pflegen mit ...mischen Verbindungen von **saurem** Charakter schlechthin **Salze** zu ...n. — Concentrirte Aetzlauge **zerstört** sehr viele organische Stoffe, bald ...r **Abspaltung** einfacherer Verbindungen, bald unter Erzeugung sehr com-...irter und z. Th. noch wenig bekannter Substanzen. — Mit Alkalien ...üht, erfahren die organischen Verbindungen meist eine tiefgreifende Zer-...ung, wobei kohlensaure Salze entstehen, und der etwa vorhandene Stick-... (der Regel nach) in Form von Ammoniak ausscheidet (§§ 903; 891[b]).

Ammoniak verhält sich zuweilen den eigentlichen Alkalien ähnlich ...t z. B. Ammoniumsalze organischer Säuren). In anderen Fällen tritt ...Rest des Ammoniaks (als sogen. *Amidogruppe* NH_2) an Stelle von *Wasser*-... in die Verbindung ein. Die daraus hervorgehenden Substitutionsprodukte ... den Namen „**Amide**" und besitzen oft den Charakter von Basen. ...r gewöhnlich bilden sie sich durch Reduction der Nitroverbindungen, da ...Gruppe NO_2 durch nascirenden Wasserstoff leicht in die Gruppe NH_2 ...geführt wird.)

937. Dem **Einfluss der Hitze** widerstehen — auch bei Abschluss der ... — nur wenige organische Stoffe. In heftiger Glühhitze wird z. B. ...t das beständige Grubengas zerlegt (§ 472). Im allgemeinen erfolgt die ...etzung um so leichter, je complicirter die Zusammensetzung war. Ver-...ungen von sehr atomreichem Molecül sind daher selten unzersetzt flüchtig, ...auch nicht schmelzbar. (Wohl nur, weil hier Schmelz- oder Siedepunkt ...r zu liegen kämen, als ihre Zersetzungstemperatur.)

Bei der Zersetzung durch Hitze wird meistens ein Theil des Kohlen-... frei ausgeschieden (**Verkohlung**), was daher rührt, dass vorab der ...asserstoff der organischen Verbindung auf Kosten des vorhandenen Sauer-... sich zu oxydiren trachtet. Es wird daher allemal *Wasser* gebildet. ...h wird auch stets ein Theil Kohlenstoff (zu *Kohlensäure*) oxydirt, und ...ch bilden sich häufig noch zahlreiche neue organische Verbindungen, ... vermöge einfacherer Zusammensetzung dem Einfluss der Hitze Wider-leisten. Insbesondere treten hierbei mannigfache *Kohlenwasserstoffe* ...m allgemeinsten das Grubengas. — Der etwa vorhandene Stickstoff

bildet theils *Ammoniak*, theils tritt er in freiem Zustande aus, selten dabei auch Stickstoffoxyde (§ 890).

Die Vorgänge der Verkohlung und trocknen Destillation 477) sind demnach mit sehr mannigfaltigen Umlagerungen der in sprünglichen Molecülen vorhandenen Atome verknüpft.

938. Unter **Verwesung** verstehen wir, wie mehrfach erwähnt § 109²) eine unter dem Einfluss des atmosphärischen Sauerstoffs verlaufende Oxydation organischer Stoffe. Uebrigens sind keines organischen Verbindungen der Verwesung unterworfen, sondern meis complicirter zusammengesetzten, und eine unerlässliche Bedingung Verwesung ist — abgesehen vom Sauerstoff — die Gegenwart hinr Feuchtigkeit. Die schliesslichen Hauptprodukte der Verwesung sind von früher bekannt, *Kohlensäure* und *Wasser*. Der Stickstoff wird frei, theils geht er in *Ammoniak* und — bei Gegenwart von B kohlensaurer Salze — zuletzt in *salpetrigsaure* und *salpetersaure* S (§§ 177; 197).

Eine bei verzögertem Sauerstoffzutritt erfolgende Verwesung l nächst eine Reihe kohlenstoffreicherer Zwischenprodukte, die sogen. substanzen (auch Torf u. s. w.). Dieser Vorgang, auch wohl di moderung" genannt, lässt sich in gewisser Weise dem Verkohlung vergleichen und ergibt bei sehr langer Dauer und langsamem Ver kohlenstoffreichere Reste, als Humus: nämlich Braun- und Stei (§ 444).

939. Die unter sich ganz ähnlichen Vorgänge der **Gährung** ur **niss** unterscheiden sich von der Verwesung wesentlich dadurch, ohne (oder wenigstens ohne nennenswerthe) Mitwirkung des Luft-Sau stattfinden können. Auch diesen Vorgängen unterliegen im all nur complicirtere Substanzen, zu denen wir allerdings die hauptsäc

[redacted]

können auch Spaltungsprodukte noch einfacherer Art, selbst freie Elemente *Vasserstoff* z. B.) aus dem Zerfalle hervorgehen. Charakteristisch für alle erher gehörigen Erscheinungen ist aber, dass — neben sehr mannigfachen derweitigen Zersetzungsprodukten — in allen Fällen Gase (sehr häufig z. B. umpfgas) sich bilden.

Gährung und Fäulniss sind eigentlich nur durch den Sprachgebrauch, cht aber ihrem Wesen nach unterschieden. Als Fäulniss (auch wohl aulige Gährung") betrachtet man herkömmlicherweise diejenigen Gährungsten, welche uns unliebsame, meist übelriechende Produkte ergeben, und eser Fall tritt gewöhnlich ein, wenn stickstoffhaltige organische Subnzen in angegebener Art sich zersetzen. Besonders zur Fäulniss geneigt d aber diejenigen Substanzen, die zugleich noch Schwefel (oder auch Phosor) enthalten, und somit vor allen die Proteïn- oder Eiweisssubstanzen, hin wir im weiteren Sinne nicht nur die Substanz der Eier, sondern auch isch, Blut u. s. w. zu rechnen haben*). — Bei dem Zerfall derartig comcirter Verbindungen bilden sich nicht blos *Ammoniak*, *Schwefelwasserstoff* ch wohl Phosphorwasserstoff), *Schwefelammonium*, sondern zugleich eine ihe noch widerwärtigerer Zwischenprodukte von z. Th. kaum näher beanter Zusammensetzung.

940. Bedingungen der Gährung und Fäulniss. Gährung und Fäuls treten nur ein bei Gegenwart einer hinlänglichen Menge von *Wasser**) l innerhalb ziemlich enger Temperaturgrenzen. Niemals hat man derichen unterhalb des Gefrierpunkts**). oder über 100° C. beobachtet, die istigste Temperatur scheint im allgemeinen bei 20—40° zu liegen. — d diese Bedingungen erfüllt, so erfolgt die Zersetzung bekanntlich oft heinbar freiwillig.

Man machte indess bald die Beobachtung, dass die Zersetzung unterbibt, wenn man die gährungs- oder fäulnissfähige Substanz durch längeres chen von jeder Spur Luft befreite und auch weiterhin (nach dem Erkalten) Zutritt der Luft vermied. Liess man jetzt Luft hinzutreten, so stellte n binnen kurzem auch die Zersetzung ein, und es schien daher nichts ürlicher, als die Ursache der ganzen Erscheinung in dem Sauerstoffgehalte Luft zu suchen. Folgende Versuche haben aber diese Meinung widert und die wahre Ursache aufgeklärt:

a) Die Zersetzung trat nicht ein, wenn man die der ausgekochten Subnz zuzuführende Luft vorher erhitzt hatte (indem man sie durch ein hendes Rohr zuleitete);

b) die Zersetzung trat nicht ein, wenn man gewöhnliche (nicht erhitzte)

---

*) Das relativ sparsamere Vorkommen der Proteïnstoffe im Pflanzenreich lärt die minder abschreckende Art der Fäulniss bei Pflanzen, sowie auch das eichende Verhalten der Excremente bei Fleisch- und Pflanzenfressern.

*) Getrocknetes Fleisch ist bekanntlich sehr lange haltbar.

**) Daher die Bedeutung der Eiskeller, die erfolgreiche Versendung leicht lerbender Waaren in Eisverpackung u. s. w. — Der Naturforscher Pallas fand Sibirien das Fleisch eines Mammuths, das sicher viele Jahrhunderte, vielleicht tausende unter dem Eise begraben gelegen hatte, noch vollkommen frisch und lessbar.

Luft durch ein mit Baumwolle oder ähnlich porösem Material vei Rohr zuleitete.

Hierdurch war erwiesen, dass die Vorgänge der Gährung und : unzertrennlich verknüpft sind mit irgend welchen Bestandtheilen d welche sich durch Hitze zerstören und durch poröse Mittel zurü lassen. Mikroskopische Prüfung der Baumwolle ergab, dass sich d (vorher nicht nachweisbaren) Keime sehr niederer Pflanzen (Pil: vorfanden, und in diesen ist daher die Ursache der Gährungsei nungen zu suchen. Wurden dieselben durch Hitze getödtet, so koi Gährung nicht eintreten, und ebensowenig wenn ihnen (durch Anwend Baumwolle) der Zutritt mechanisch versperrt ward.

941. Spätere Beobachtungen haben nun durchweg bestätigt, dass G und Fäulniss nur dann erfolgen, wenn gewisse, sehr einfach org Pflanzen (Gährungspilze), unter Umständen auch vielleicht Thier oder aber die Keime derselben — ungehinderten Zutritt haben; so w derartige Keime in der Luft in allgemeinster Verbreitung vorh sind. Fallen diese Keime auf einen zu ihrem Gedeihen geeigneten (und das sind eben die complicirt zusammengesetzten, „gährungsf Substanzen), so entwickeln sie sich weiter, wachsen und vermehren s Kosten dieser Substanzen. Das Räthselhafte bei der Sache ist nur, das Organismen, obgleich sie nur ein Minimum der vergährenden Substan ihre Ernährung in Anspruch nehmen, gleichwohl den allmähligen Z der ganzen Masse veranlassen.

Dass übrigens der Lebensprocess dieser mikroskopisch kleinen die wirkliche Ursache der Gährung ist, wird weiterhin dadurch be dass die Gährung um so energischer verläuft, je üppiger jene si wickeln; zweitens aber dadurch, dass verschiedenartige Pilze oder Pi ganz verschiedene Arten der Gährung (selbst bei gleicher Substa Folge haben.

[redacted]

e Temperatur, ein hinlänglich hoher Wassergehalt, sowie die Gegenr derjenigen Stoffe, aus denen der Leib des Pflänzchens sich aufı aber der Körper des Hefepflänzchens nicht lediglich aus den Belen des Zuckers (*Kohlenstoff*, *Wasserstoff*, *Sauerstoff*) besteht, sondern *kstoff*, *Schwefel* und gewisse rein anorganische Bestandtheile (*phos- Salze* etc.) einschliesst, so müssen alle diese Dinge in Form ge- Verbindungen in der gährenden Flüssigkeit anwesend sein, wenn sich üppig entwickeln soll.

ıus wird es erklärlich, dass ganz reine Zuckerlösungen nur lang- unvollständig vergähren, wogegen zuckerhaltige Pflanzensäfte (da ərforderlichen Stoffe, sei es auch nur in geringer Menge, enthalten) ıng sehr leicht unterliegen.

für die Hefe gesagte gilt im wesentlichen auch für alle übrigen Or- die irgend welche Gährung oder Fäulniss zu erregen im Stande sind. iese Gährungserreger (im Gegensatz zu den höheren Geschöpfen) ohne irkung von freiem Sauerstoff ihren Lebenslauf vollziehen, resp. Gährung n können, ist noch nicht sicher entschieden und aus dem Grunde schwer ɜiden, weil minimale Mengen von Sauerstoff von dem Orte der Gährung rst schwierig (selbst nach längerem Aufkochen) sich fern halten lassen. steht als Thatsache fest, dass bei den Erscheinungen der Gährung und ler freie Sauerstoff wenn überhaupt, so doch nur eine höchst unter- ;e Rolle spielt.

Antiseptische Mittel. Bei sehr niederer Temperatur scheint die .tigkeit der Gährungserreger zu stocken, ohne indess dauernd zu ; bei Siedehitze (und oft schon darunter) werden dieselben voll- etödtet und die Gährung damit sistirt. Dasselbe lässt sich durch chiedenartige Stoffe erreichen, welche, da sie für die Gährungs- n ein tödtliches Gift sind, als gährungswidrige, fäulniss- („antiseptische") Mittel Verwendung finden.

ıglich wirksam zur Verhütung der Gährung und Fäulniss sind u. a. *re*, *Salicylsäure*, *Theer*, *Arsenverbindungen*, *Eisen-*, *Kupfer-*, *Zink- ecksilberchlorid* und viele andere Metallsalze.

e der genannten Substanzen haben wir bereits früher als „Des- ısmittel" kennen gelernt, — was eben ihre Eigenschaft bezeichnet, echenden und gesundheitswidrigen Produkte der Fäulniss unschäd- ıachen, anderntheils aber die Fäulniss selbst zu verhindern oder erzögern. In allen derartigen Fällen spielt die Ertödtung der Pilz- wesentlichste Rolle, denn wie dieselben auf jedem geeigneten Boden ung bald Fäulniss erregen, so sind sie auch ohne Zweifel im Stande, den Organismus ernstliche Störungen hervorzurufen, daher man sie Recht als die Ursache zahlreicher (namentlich epidemischer) Krank- ieht.

Fermente. Mit dem Namen Fermente belegt man im allgemeinen lche, ohne selbst merkliche Veränderung zu erleiden, eine chemische ng anderer Stoffe herbeiführen. Die erwähnten „Gährungserreger" r Fermente, und zwar nennt man dieselben, da sie als lebende eformt" sind: geformte Fermente. — Ausser diesen geformten, er gesagt „organisirten" Fermenten gibt es auch ungeformte

Fermente. Diese sind nicht organisirte Wesen, sondern leblose Subst: die aber ähnliche Wirkungen zu Wege bringen wie jene. Sie veran schon in sehr kleiner Menge eine scheinbar freiwillige Umänderung ge Verbindungen, bewirken jedoch selten sehr tief greifende Zersetzunge wohl niemals eigentliche Gährungs- und Fäulnisserscheinungen. Die dieser meistens sehr wandelbaren Substanzen ist noch höchst unvollko erforscht; sie scheinen von sehr complicirter Zusammensetzung, und in der Regel aus einer noch nicht näher erklärten Umbildung der *P stoffe* hervor.

Ein derartiges Ferment ist z. B. die bei der Keimung der Cerealie bildende *Diastase*, welche mit grösster Leichtigkeit Stärke in Zucke wandelt (ohne jedoch im Stande zu sein, die Vergährung des Zuckers h zuführen). Stoffe von ähnlicher Wirkungsweise hat man im Speiche Magensaft und in vielen anderen thierischen Secreten aufgefunden, u ist kein Zweifel darüber, dass diese ungeformten Fermente für die bildung in der Pflanze sowohl, wie für die Ernährungsvorgänge im körper von grosser Bedeutung sind. — Bemerkenswerth ist, dass auc leblosen Fermente ihre Wirksamkeit einbüssen, wenn man sie bis Siedepunkte des Wassers erhitzt.

945. Zusammenwirken von Verwesung und Fäulniss. Wen hiernach gesehen haben, dass die häufig verwechselten Begriffe der wesung" und „Fäulniss" zwei ganz verschiedene Dinge bezeichnen, so doch ausdrücklich bemerkt werden, dass oftmals beide Vorgänge pra nicht scharf zu sonderen sind. Bei der Zersetzung organischer Subst gehen sehr gewöhnlich Verwesung und Fäulniss derartig Hand in dass die Produkte der Fäulniss alsbald der Verwesung anheim fallen – natürlich um so rascher geschieht, je mehr die äusseren Bedingungen möglichst vollkommenen Oxydation der Zersetzungsprodukte günstig

[redacted]

Eintheilung der organischen Verbindungen.

16. Betrachtungen über die chemische Constitution der Verbindungen lichen eine streng wissenschaftliche Classification aller derjenigen Subn, die in theoretischer Hinsicht genauer erforscht, in ihren Wechselungen hinlänglich klar erkannt sind. Wenn dieses für viele natürlich ete und für die künstlich erzeugten Stoffe fast durchgehends zutrifft, t es doch noch eine sehr grosse Reihe von Substanzen (und darunter sch höchst wichtige), über deren Entstehung und gegenseitige Begen wir kaum etwas wissen. Hauptsächlich wird dieses dadurch veret, dass letztere, fast sämmtlich dem Pflanzen- und Thierreich angen Stoffe nur schwierig ganz rein sich gewinnen lassen, oder dass aus gen Gründen der Ermittelung ihrer Constitution, ja selbst ihres Moleewichts sich Hindernisse entgegenstellen.

ies zwingt uns zu einer zwar wenig wissenschaftlichen, aber durchaus eisbaren Theilung unseres Gebiets in

A: Theoretisch genauer erkannte Verbindungen,

B: Theoretisch noch unvollkommen erforschte Verbindungen.

a Raum und Zweck dieses Buches nicht verstatten, mehr als die aller;sten organischen Verbindungen einzeln zu betrachten, und da die Glieder eiten Gruppe unser praktisches Interesse beinahe vorwiegend in Anspruch ı, so müssen die theoretischen Ausführungen für die Folge naturgemäss n den Hintergrund treten. Indem wir mit den theoretischen Lehren, soweit allgemeinen geschehen konnte, vorher uns ausführlich vertraut machten, n wir eine genügende Grundlage für das Verständniss auch derjenigen ıeiten, die in dem speciellem Theile nur beiläufig angedeutet werden können.

A. Theoretisch genauer erforschte Verbindungen

947. Sie lassen sich sämmtlich auf 2 Hauptklassen vertheilen. Die stehen in mehr oder minder enger Beziehung zu dem *Methan*, die anderen z *Benzol*. Sie dürfen daher als (nähere oder entferntere) „Abkömmlinge" „Derivate" einerseits des Methans, andererseits des Benzols betrachtet und gemäss unterschieden werden. (Man vergl. §§ 907; 921 u. ff.). — Die wei eingehaltene Classification wird sich in der Folge begründen.

I. Methanderivate

(im weitesten Sinn).

Kohlenwasserstoffe und 1 atomige Derivate derselben

I. Gruppe des Methan.

Wir rechnen hierher die homologen Kohlenwasserstoffe der Sumpfgas Methanreihe (§ 921) und die davon unmittelbarer abzuleitenden Verbind (Alkohole, Säuren etc.).

Kohlenwasserstoffe der Methanreihe.

948. Von der homologen Reihe dieser nach der allgemeinen F

[redacted]

Da (wie schon beiläufig erwähnt und nachher ausführlicher zu erörtern) Wasserstoffatom obiger Kohlenwasserstoffe vorwiegend oft durch andere lemente (oder Gruppen) ersetzt wird, so betrachtet man sie gewöhnlich als e *Wasserstoff*verbindungen der Radicale *Methyl*, *Aethyl* u. s. w., wie solches ısere Zusammenstellung des weiteren ausführt. — Diese 1werthigen Reste ler Radicale der Kohlenwasserstoffe werden gewöhnlich Alkoholradicale enannt (§ 924, Anmerk. 3), da die sogen. „Alkohole" die am längsten beannten ihrer Verbindungen sind. Nebenbei bemerkt sind die Radicale selbst och nicht dargestellt worden und wahrscheinlich auch nicht darstellbar.

949. Allgemeines über die Sumpfgas-Kohlenwasserstoffe. Die Kohlenwasserstoffe der Methanreihe lassen sich durch directe Vereinigung ler Elemente nicht darstellen. Sie bilden sich aber sehr allgemein bei der rocknen Destillation des Holzes, der Steinkohlen etc. und finden sich lem entsprechend im Leuchtgas und in den Theerprodukten. Die hauptächlich aus dem Theer von Braunkohlen und Torf zu gewinnenden und früher häufiger als jetzt) zur Beleuchtung verwendeten sogen. „Mineralöle": olaröl, Photogen u. a. sind im wesentlichen Gemenge von Kohlenwasserstoffen der Sumpfgasreihe. Viele derselben treten auch bei der langsamen ersetzung von Pflanzen- und Thierstoffen auf, namentlich wenn solche unter Vasser stattfindet (daher „Sumpfgas"). — Unser gegenwärtig verbreitetstes eleuchtungsmaterial, das Steinöl oder Petroleum, welches an vielen Stellen er Erde entquillt und insbesondere in Pennsylvanien und am Kaukasus in normen Quantitäten gewonnen wird, enthält im ungereinigten Zustand alle ierher gehörigen Kohlenwasserstoffe (in theils grösserer, theils geringerer lenge) und besteht fast ausschliesslich aus solchen.

Wie schon aus der Art ihrer Bildung hervorgeht, sind diese Kohlenasserstoffe relativ sehr beständige Verbindungen. Sie können starke Eritzung vertragen und werden auch durch die meisten chemischen Angriffsittel nur schwierig zersetzt. An der Luft erhitzt, entzünden sie sich und ɘrbrennen mit mehr oder minder leuchtender Flamme zu Kohlendioxyd und 'asser.

Ihren physikalischen Eigenschaften nach sind sie im reinen Zustande ırblos und durchweg leichter als Wasser. Die niedersten Glieder der Reihe ıis zu *Butan*) sind bei gewöhnlicher Temperatur gasförmig; dann folgen ırblose Flüssigkeiten von mehr oder minder starkem Geruch und stetig abɘhmender Flüchtigkeit (vergl. § 921); die kohlenstoffreichsten Glieder sind ste, krystallinische, übrigens leicht schmelzbare Substanzen. Alle sind unslich in Wasser, löslich in Weingeist und Aether.

950. ***Methan*** CH_4 = ***Methylwasserstoff*** CH_3H (Sumpfgas, Grubengas, ichtes Kohlenwasserstoffgas) ist bereits im anorganischen Theil (§ 472) näher ɘsprochen worden. Als einfachster und beständigster Kohlenwasserstoff erugt es sich bei den Zersetzungsprocessen der trocknen Destillation, der äulniss, ferner in Steinkohlengruben etc. in relativ reichlichster Menge. s ist ein der Quantität nach meist sehr vorwiegender Bestandtheil des ɘuchtgases. An verschiedenen Stellen entströmt es freiwillig der Erde. Im

rohen Petroleum findet es sich gelöst und trägt zu dessen leichter Entzündlichkeit wesentlich bei.

Künstlich erhält man Methan, wie schon früher erörtert, am bequemsten und reinsten durch Glühen essigsaurer Salze mit Alkalihydroxyden (§§ 472; 903). — Mit Chlorgas gemengt, explodirt es durch Hitze oder directes Sonnenlicht, indem es vollständig zersetzt wird; im zerstreuten Tageslicht bilden sich chlorhaltige Substitutionsprodukte (§ 906).

Aethan C_2H_6 = ***Aethylwasserstoff*** C_2H_5H (Structurformel $CH_3 - CH_3$), eine dem Grubengas ähnlich sich verhaltende gasförmige Verbindung, ist ebenfalls im rohen Petroleum gelöst. Künstlich erhält man es u. a. bei der Elektrolyse essigsaurer Salze, sowie aus gechlortem Methan (*Chlormethyl*) und *Natrium* nach der Gleichung:

$$2CH_3Cl + 2Na = 2NaCl + CH_3.CH_3$$

Der letzteren Bildungsweise gemäss hielt man diesen Kohlenwasserstoff anfangs für das freie Radical Methyl CH_3, bis die Ermittelung der Dampfdichte die doppelte Moleculargrösse ergab. (Daher die zuweilen übliche Benennung „*Dimethyl*".)

Propan C_3H_8 = *Propylwasserstoff* C_3H_7H (Structurformel $CH_3-CH_2-CH_3$) besitzt im allgemeinen die Eigenschaften der vorigen Verbindung und wird in starker Kälte flüssig. — Während der Structurtheorie zufolge nur je 1 Verbindung von der Zusammensetzung des Methans, Aethans, Propans denkbar ist, existiren für

Butan C_4H_{10} bereits 2 isomere Verbindungen (§ 929[4]). Beide sind gasförmig und in vielen Stücken den vorigen Substanzen noch ähnlich, andererseits aber unter sich physikalisch und chemisch merklich verschieden:

Das *normale Butan* $CH_3 - CH_2 - CH_2 - CH_3$ wird schon bei 0° flüssig,

das *Isobutan* $CH_3 - CH \begin{matrix} \diagup CH_3 \\ \diagdown CH_3 \end{matrix}$ erst bei — 17°.

Die nächstfolgenden Glieder der Reihe (von denen begreiflich noch zahlreichere isomere existiren) sind mehr oder minder leicht flüchtige Flüssigkeiten und lassen sich aus dem rohen Petroleum durch fractionirte Destillation*) abscheiden. Da die specielle Betrachtung aller dieser Substanzen, ihrer künstlichen [redacted]

ekdekan $C_{16}H_{34}$, ohne jedoch von flüchtigeren Antheilen vollständig frei zu in. Vorschriftsmässiges Petroleum soll indess soweit gereinigt sein, dass erst gegen 50° anfängt, brennbare Dämpfe zu entwickeln.

Paraffin. Die über 300° siedenden Antheile des rohen Petroleums, wie auch der Destillationsprodukte von Braunkohlen, Torf u. s. w. liefern gereinigten Zustand eine weisse, durchscheinende, geruchlose Masse, welche iter dem Namen Paraffin ein vorzügliches Kerzenmaterial abgibt. Das araffin ist keine chemisch einheitliche Substanz, sondern ein ziemlich echselndes Gemenge mehrerer fester Kohlenwasserstoffe, die zwar sämmtlich r Reihe des Sumpfgases anzugehören scheinen, aber noch nicht scharf von nander getrennt werden konnten. Das Paraffin, dessen Schmelzpunkt rischen 45° und 65° zu schwanken pflegt, zeichnet sich durch ungemeine 'iderstandsfähigkeit gegen Säuren, Alkalien und andere chemische Angriffsittel aus und hat daher seinen Namen erhalten (parum affine = „wenig rwandt").

Einatomige Derivate der Methanreihe.

951. Eine grosse Anzahl von Verbindungen kann man sich aus den ohlenwasserstoffen in der Weise hervorgehend denken, dass *Wasserstoff* ırch andere Elemente oder durch Gruppen von Elementen (Radicale) ersetzt rd. — Je nachdem die Vertretung sich nur auf 1 Wasserstoffatom, oder er auf mehrere erstreckt, unterscheiden wir „einatomige" und „mehromige" Derivate, von denen uns zunächst erstere vorwiegend beschäftigen erden.

Wie wir die Kohlenwasserstoffe selbst als Verbindungen 1 werthiger adicale (des *Methyl, Aethyl* etc. § 948) mit *Wasserstoff* auffassen konnten, lassen sich begreiflich auch die betreffenden Kohlenwasserstoffderivate als 'erbindungen" eben jener Radicale mit anderen Elementen bezw. Atomuppen betrachten.

a) Die Alkohole

anspruchen unser nächstes Interesse mit Recht, da sie zu den am längsten kannten und am genauesten erforschten organischen Verbindungen gehören ıd, abgesehen von sonstiger praktischer Wichtigkeit, auch der Darstellung st aller übrigen Derivate als Ausgangspunkt dienen.

Denkt man sich der Zusammensetzung der Methankohlenwasserstoffe H_{2n+2} 1 Atom *Sauerstoff* zugefügt, so gelangen wir zu einer homologen eihe $C_nH_{2n+2}O$. Die Stoffe von dieser Zusammensetzung führen den amen Alkohole.

Das Wort „Alkohol" ist arabischen Ursprungs und diente ursprünglich nur ır Bezeichnung einer speciellen Verbindung: des gewöhnlichen Alkohols oder *'eingeists*; erst später übertrug man es auf die ganze Klasse ähnlicher Verbindungen.

Da bei mancherlei chemischen Umsetzungen die

$C_nH_{2n+2}O$	=	C_nH_{2n+1}	+	HO
Alkohole	sich spalten in	*Kohlenwasserstoffreste*	und	„*Hydroxyl*",

elche Produkte in den bezügl. neuen Verbindungen sich wiederfinden), so

darf man, diese Gruppen als schon vorhanden voraussetzend, die Alkohole definiren als „Hydroxylverbindungen (Hydroxyde) der Kohlenwasserstoffreste." Die 1 werthigen Kohlenwasserstoffreste C_nH_{2n+1} sind demnach als „Radicale" der Alkohole zu bezeichnen: die Alkohole sind die Hydroxyde der Alkoholradicale.

Offenbar kann man auch definiren: die Alkohole sind „Kohlenwasserstoffe, welche 1 Atom *Wasserstoff* gegen das 1 werthige Radical *Hydroxyl* (H gegen HO) austauschten. (Vergl. § 924).

Da, wie wir später sehen werden, auch noch von anderen Kohlenwasserstoffreihen alkoholartige Verbindungen sich ableiten, und da gewisse Alkohole nicht blos eine, sondern mehrere Hydroxylgruppen enthalten, so bezeichnen wir die hier zunächst in Betracht kommenden mit einem präciseren Ausdruck als

952. Einatomige Alkohole der Methanreihe. — Die homologe Reihe derselben umfasst folgende (z. Th. schon § 921 verzeichnete) Glieder:

Methylalkohol	CH_4O	oder	$CH_3.OH$	(*Methylhydroxyd*)
Aethylalkohol	C_2H_6O	„	$C_2H_5.OH$	(*Aethyl-* „)
Propylalkohol	C_3H_8O	„	$C_3H_7.OH$	(*Propyl-* „)
Butylalkohol	$C_4H_{10}O$	„	$C_4H_9.OH$	(*Butyl-* „)
Amylalkohol	$C_5H_{12}O$	„	$C_5H_{11}.OH$	(*Amyl-* „)
Hexylalkohol	$C_6H_{14}O$	„	$C_6H_{13}.OH$	(*Hexyl-* „)
Heptylalkohol	$C_7H_{16}O$	„	$C_7H_{15}.OH$	(*Heptyl-* „)
Octylalkohol	$C_8H_{18}O$	„	$C_8H_{17}.OH$	(*Octyl-* „)
Nonylalkohol	$C_9H_{20}O$	„	$C_9H_{19}.OH$	(*Nonyl-* „)
Dekatylalkohol	$C_{10}H_{22}O$	„	$C_{10}H_{21}.OH$	(*Dekatyl-* „)
.	.		.	.
.	.		.	.
Cetylalkohol	$C_{16}H_{34}O$	„	$C_{16}H_{33}.OH$	(*Cetyl-* „)

[redacted]

umsweise in der Natur fertig vor*). Auf rein künstlichem Wege kann er :h verschiedenen Methoden dargestellt werden, die indess umständlich sind d nur theoretisches Interesse bieten.

Beispielsweise zu erhalten aus dem (u. a. im Leuchtgas befindlichen) *Aethylen* H, durch Behandlung mit *Schwefelsäure* und nachherige Destillation unter satz von *Wasser*.

Praktisch von hoher Wichtigkeit und seit den ältesten Zeiten bekannt die Erzeugung des Alkohols durch Vergährung zuckerhaltiger Pflanzenbstanzen. Wie früher ausführlich erörtert (§ 939 u. ff.), versteht man unter hrung eine durch die Gegenwart kleiner lebender Organismen verursachte altung complicirterer organischer Verbindungen. Zu solcher Spaltung vorjlich geneigt sind u. a. die Zuckerarten und zumal der *Traubenzucker* $I_{12}O_6$. Unter dem Einfluss einer bestimmten Pilzart: des Hefepilzes ihrt der Traubenzucker eine Art der Zersetzung, welche als wesentlichstes dukt den gewöhnlichen Alkohol oder *Weingeist* ergibt und daher die koholgährung" oder „geistige Gährung" genannt wird. Da neben dem ohol als zweites Hauptprodukt *Kohlensäure(anhydrid)* gebildet wird, so t sich der Vorgang versinnlichen durch die schon früher mitgetheilte ichung:

$$C_6H_{12}O_6 = 2C_2H_6O + 2CO_2.$$

In aller Strenge trifft freilich diese Gleichung nicht zu, denn es bilden sich erdem noch ziemlich zahlreiche Nebenprodukte (anderweitige Alkoholarten, *erin*, *Bernsteinsäure* etc.). Da diese Stoffe aber stets nur in geringer Menge tehen, so dürfen sie vorläufig ausser Betracht bleiben.

Bedingungen für das Zustandekommen der Alkoholgährung sind, ausser Anwesenheit lebenskräftiger Hefepilze (resp. von Keimen derselben) und für dieselben erforderlichen Nahrungsbestandtheile, auch eine angemessene Temperatur und endlich die Gegenwart einer genügenden Menge von *sser* (§ 940). Sehr concentrirte Lösungen vergähren entweder gar nicht doch unvollständig, denn ein Uebermass von Zucker sowohl, als von daraus entstandenen Alkohol ist dem weiteren Gedeihen des Hefepilzes erlich.

Beiläufig sei bemerkt, dass die Hefe ihre Wirksamkeit ebenfalls einbüsst, n man sie vollständig austrocknet oder (die einzelnen Zellen) mechanisch ibt.

954. Für die Gewinnung des Alkohols resp. alkoholischer Flüssigen (der geistigen Getränke etc.) benutzt man statt reiner Zuckerarten t zuckerhaltige Pflanzensäfte, oder nicht minder häufig: Pflanzensubzen, welche einer leichten Umbildung in Zucker fähig sind. Dies gilt al von der *Stärke*.

Als directes Erzeugniss einer Vergährung fertig gebildeten Zuckers innt man den Wein (Traubenwein, Obstwein: aus dem zuckerreichen Saft r Most der betreffenden Pflanzentheile). — Stärkemehlhaltige Mateien: Getreide, Kartoffeln u. s. w., deren Vergährung eine Umbildung der

*) Kleine Mengen von Alkohol erzeugen sich in lebenden Pflanzenorganen mal in den Früchten), wenn man dieselben vom atmosphärischen Sauerstoff schliesst.

Stärke in Zucker vorausgehen muss, liefern uns das Bier und dem äh Produkte.

Die Umwandlung der *Stärke* in *Zucker* kann auf verschiedene bewirkt werden. Am leichtesten geschieht dies durch einen bei der Ke der Getreidekörner, namentlich der Gerste sich bildenden, fermenta Stoff, welcher *Diastase* genannt wird (§ 944). Wird daher bis zu gewissen Grade gekeimte und sodann behutsam getrocknete Gerste (das : Malz) mit mässig warmem Wasser angerührt („eingemaischt"), so b die Gegenwart der Diastase eine Umwandlung der unlöslichen Stärke i lichen Malzzucker und die von den verbleibenden Körnerresten („Trel abgeseihte zuckerhaltige Flüssigkeit (Würze) kann nunmehr durch H Gährung versetzt werden.

Da der Diastasegehalt des Malzes ausreicht, weit mehr Stärke in Z umzubilden, als in dem Malz selbst enthalten ist, so kann man durch Zusat Malz auch anderweitige stärkehaltige Materialien (ungekeimtes Getreide, toffeln etc.) zur Zuckerbildung und damit zur Gährung heranziehen.

Wein und Bier enthalten neben *Alkohol* und *Wasser* noch alle jenigen löslichen Stoffe, welche in der ursprünglichen Pflanzensubstan Zucker begleiteten und bei der Gährung nicht oder nur unvollständig setzt wurden; dazu noch Nebenprodukte der Gährung und oft absich Zusätze. Die erwähnten Getränke sind daher sehr complicirte Gemische deren Einzelheiten wir uns erst später beschäftigen können. — Werde vergohrenen Flüssigkeiten der Destillation unterworfen (man nennt das „Brennen"), so gewinnt man als wesentlich nur aus Alkohol und W bestehendes Dsetillat: den Branntwein, während die nicht flüchtiger mengungen nebst dem Reste des Wassers in der sogenannten Schlemp rückbleiben.

Die Eigenthümlichkeiten verschiedener Branntweinarten (Korn-, Ka branntwein, Reisbranntwein oder Arrak, Zuckerrohrbranntwein oder Rum, branntwein oder Cognac) beruhen auf einem kleinen Gehalt an flüchtige [redacted]

Um vollkommen wasserfreien, sogen. absoluten Alkohol zu gewinnen, ıss man sich chemischer Mittel bedienen, welche Wasser noch stärker an- ·hen, als der Alkohol. Besonders geeignet hierzu sind *gebrannter Kalk*, *lorcalcium* (auch wohl entwässerter *Kupfervitriol*, § 816), über denen man n Spiritus einige Tage stehen lässt und dann vorsichtig abdestillirt.

955. Eigenschaften und Verwendung des Aethylalkohols. Der ıne (absolute) Alkohol ist eine farblose, dünne Flüssigkeit von angenehm lebendem Geruch und brennendem Geschmack. Spec. Gew. 0,794 bei ° C. Er siedet bei 78° und verflüchtigt sich schon bei gewöhnlicher Tem- ratur ziemlich rasch. Wird in starker Kälte dickflüssig, ohne bei der edrigst erreichbaren Temperatur zu gefrieren. Leicht entzündlich und mit hr wenig leuchtender Flamme verbrennend (§ 483).

Der Alkohol hat so grosse Verwandtschaft zum *Wasser*, dass er solches lbst aus der Luft anzieht. Alkohol und Wasser lassen sich in allen Ver- ltnissen mischen, wobei eine schwache Erwärmung und Contraction der üssigkeit eintritt. — Verdünnter Weingeist, Branntwein zeigt die Eigen- naften des Alkohols im abgeschwächtem Grade und ein um so höheres ec. Gewicht, je grösser der Wassergehalt. Das spec. Gew. kann daher als ıssstab für den Alkoholgehalt des käuflichen Spiritus, Branntweins etc. be- tzt werden. Näheres hierüber wird in dem Artikel „geistige Getränke" tgetheilt werden. Diese: als Wein, Bier, Branntwein etc. verdanken ihre i mässigem Genuss anregende, bei reichlichem Genuss berauschende und bst giftige Wirkung dem darin enthaltenen Alkohol. Starker Spiritus, ins- sondere absoluter ist ein energisches Gift für jede Art lebender Wesen, mentlich auch für niedere Organismen. Das ist auch der Grund seiner nservirenden, fäulniss- und gährungswidrigen Eigenschaften.

In gährenden Flüssigkeiten kann Alkoholbildung nur so lange stattfinden, s der Alkoholgehalt nicht eine die Lebensthätigkeit des Hefepilzes gefährdende öhe erreicht; bei sehr concentrirten Flüssigkeiten entzieht sich — hauptsächlich ıs diesem Grunde — ein Theil des Zuckers der Gährung.

Abgesehen von seiner Eigenschaft als Genussmittel, seiner Verwendung um Conserviren naturhistorischer und anatomischer Präparate, zur Speisung er Spirituslampen etc. findet der Alkohol noch mancherlei andern Gebrauch. o ist er ein sehr allgemeines Lösungsmittel für Substanzen, welche in Fasser nicht oder nur wenig löslich sind: z. B. für Jod und Brom, für larze, fette und ätherische Oele, Farbstoffe und eine grosse Reihe sonstiger rganischer Stoffe. (Von Metallsalzen sind einige in Alkohol löslich, andere, ie die Sulfate z. B. dagegen nicht. — Gase werden in der Regel durch lkohol reichlicher absorbirt, als durch Wasser.) Auflösungen von Harzen ı Alkohol dienen als Firniss und Lack, Auflösungen ätherischer Oele als ohlriechende Mittel (Eau de Cologne); die „Tincturen" der Apotheken sind koholische Auszüge medicinisch wirksamer Pflanzenstoffe u. s. w. — Endlich t Alkohol der Ausgangspunkt für die Darstellung zahlreicher anderer Ver- ndungen, z. B. von Essigsäure, Aether, Chloroform etc.

Durch Platinschwarz (§ 848), sowie auch durch gewisse andere oxy- rende Mittel wird der Aethylalkohol in *Essigsäure* verwandelt, wobei als rischenprodukt meist der durch seinen durchdringenden Geruch ausgezeichnete

Aldehyd (s. d.) auftritt. — Durch Behandlung mit Chlor ergibt der Alkohol je nach den äusseren Umständen mannigfache Zersetzungs- und Substitutionsprodukte.

956. *Methylalkohol* CH_4O (= $CH_3.OH$, d. i. ***Methylhydroxyd***; ***Holzgeist***.)

Einer synthetischen Bildungsweise des Methylalkohols ward bereits beiläufig gedacht: man ersetzt 1 Wasserstoffatom des Grubengases durch Chlor und erhitzt das erhaltene Substitutionsprodukt (Monochlormethan oder Methylchlorid) anhaltend mit Aetzkali (§ 924).

Praktisch ungleich wichtiger ist das regelmässige Auftreten dieser Alkoholart bei der trocknen Destillation des Holzes, woher auch der Name „Holzgeist". Von den übrigen flüchtigen Produkten (Theer, Holzessig etc., § 478) kann der in relativ nur geringer Menge entstehende Holzgeist vermöge seiner grösseren Flüchtigkeit getrennt und sodann (ähnlich wie beim Aethylalkohol beschrieben) gereinigt und von Wasser befreit werden.

Der reine Methylalkohol besitzt das spec. Gew. 0,814, siedet bei 66° C. und verhält sich übrigens dem Aethylalkohol sehr ähnlich. Er ist leicht entzündlich und findet als Brennmaterial und Lösungsmittel eine entsprechende Anwendung (namentlich in England und Frankreich, wo Weingeist mit hoher Steuer belegt ist). — In Berührung mit Oxydationsmitteln geht der Holzgeist in *Ameisensäure* über (s. w. u.). —

Von den übrigen zu unserer Reihe gehörigen Alkoholen existiren (wie § 929 u. ff. erörtert) mehrfache isomere Modificationen, indem die Constitution (Structur) der kohlenstoffreicheren Radicale eine mehrfach verschiedene sein kann. So kennt man z. B. 2 isomere *Propylalkohole* C_3H_8O, 4 *Butylalkohole* $C_4H_{10}O$ und nicht weniger als 8 *Amylalkohole* $C_5H_{12}O$, deren Unterschiede wir hier nicht näher verfolgen können.

Bei der Vergährung des Zuckers werden auch von diesen höheren Alkoholen kleine Mengen gebildet: sie machen das sogen. Fuselöl aus, welches dem rohen Spiritus seinen widrigen Geruch ertheilt und bei der Rectification

ıengesetzte Aether) finden sich beziehungsweise im **Wallrath**, im ischen **Wachs** und in dem gewöhnlichen **Bienenwachs**, worüber später here. — Die betreffenden Alkohole haben mit den niederen Gliedern der keinerlei äussere Aehnlichkeit: es sind feste, weisse, in Wasser unlösliche, öhnlichem Alkohol lösliche Substanzen, äusserlich dem Wachs ähnlich und ses schmelzbar und brennbar.

Anderweitige Verbindungen der Alkoholradicale.

ı8. Obgleich wie erwähnt die Radicale, welche wir in den Alkoholen ıen, für sich nicht darstellbar sind, so kennt man doch eine grosse von Stoffen, welche ihrer Zusammensetzung und Entstehungsweise als weitere Verbindungen eben dieser Radicale betrachtet werden und zweckmässig betrachtet werden, weil sie alsdann nicht nur ihre ɜitigen Beziehungen klarer ins Licht stellen, sondern auch gewisse ieen mit anorganischen Verbindungen deutlich hervortreten lassen. Es dies z. B. aus folgender Uebersicht, für welche, gewissen anorganischen lern gegenüber, eine Reihe organischer Stoffe — aufgefasst als Verȝen des Radicales *Methyl* — zusammengestellt wurden:

Verbindungen der Alkoholradicale.

rganisches Vorbild:	Organische Verbindungen:	werden gewöhnlich benannt:
K *Kalium*	CH_3 *Methyl*	„Alkoholradicale"
fehlt	$CH_3.H$ *Methylwasserstoff*	„Kohlenwasserstoffe" (*Methan, Sumpfgas*)
KOH *Kaliumhydroxyd*	$CH_3.OH$ *Methylhydroxyd*	„Alkohole" (*Methylalkohol*)
K_2O *Kaliumoxyd*	$(CH_3)_2O$ *Methyloxyd*	„Aether" (einfache) (*Methyläther*)
K_2S *Kaliumsulfid*	$(CH_3)_2S$ *Methylsulfid*	„Thio-Aether" (*Schwefelmethyl*)
KSH *Kaliumhydrosulfid*	$CH_3.SH$ *Methylhydrosulfid*	„Thio-Alkohole" oder „Mercaptane" (*Methylmercaptan*)
NO_3K *peter saures Kalium*	$NO_3.CH_3$ *Salpetersaures Methyl*	„Zusammengesetzte Aether" oder „Ester" (*Salpetersäure-Methyläther*)
SO_4K_2 *aures Kalium (normales)*	$SO_4(CH_3)_2$ *Schwefelsaures Methyl (normales)*	desgl. (*Schwefelsäure-Methyläther*)
SO_4KH *schwefelsaures Kalium*	$SO_4.CH_3.H$ *Saures schwefelsaures Methyl*	„Aethersäuren" (*Methyl-Schwefelsäure*)
KCl *Kaliumchlorid*	$CH_3.Cl$ *Methylchlorid*	„Haloïdäther" (*Chlormethyl = Monochlormethan*)

Ausser den Wasserstoffverbindungen der Alkoholradicale (den Kohlenw stoffen), für welche es an einem anorganischen Vorbilde fehlt, und den Alk welche den Hydroxyden der Metalle entsprechen, gibt es demnach auch V dungen dieser Radicale, welche den Oxyden, Sulfiden, Hydrosulfiden, Saue salzen (normalen wie sauren) und Haloïdsalzen an die Seite gestellt w dürfen — eine Auffassung, welche das alsbald zu betrachtende Verhalten Substanzen in der That rechtfertigt. — Im Anschluss daran werden wir no Reihe ammoniakartiger Verbindungen der Alkoholradicale, sowie Verbin der Alkoholradicale mit Metallen kennen lernen.

(1) Oxyde der Alkoholradicale:

Aether.

959. Denkt man sich aus je 2 Alkoholmolecülen die Element 1 Molecül Wasser hinweggenommen, so gelangt man zu den Oxyd Alkoholradicale oder den (einfachen) Aethern; z. B.:

$$\underbrace{C_2H_5.OH + C_2H_5.OH}_{\textit{Aethylhydroxyd oder Aethylalkohol}} - \underbrace{H_2O}_{\textit{Wasser}} = \underbrace{(C_2H_5)_2O}_{\textit{Aethyloxyd od. Aethyläther}}$$

In der That lassen sich durch gewisse wasserentziehende Mittel (Sc säure z. B.) die Alkohole in Aether umwandeln, doch verläuft, wie wir werden, der Vorgang nicht ganz so einfach. — Die am längsten be und daher meist schlechtweg „Aether" genannte Verbindung der Art

Aethyläther $(C_2H_5)_2O$ (*Aethyloxyd*, gewöhnlicher Aether: oft, wiew Unrecht, auch „Schwefeläther" geheissen*). — Zur Darstellung des A erhitzt man ein Gemenge von mässig starkem *Weingeist* und conce *Schwefelsäure* in einem mit guter Kühlvorrichtung versehenen Destillira Am besten verwendet man 5 Theile Weingeist von 85 pCt. auf 9 Th. Sc säure. (Ein zu grosser Ueberschuss der letztern gibt anderweitige Pr s. „Aethylen"). Der leichtflüchtige Aether destillirt mit etwas Wass mengt über, von dem er durch Behandlung mit Chlorcalcium und noc [redacted]

Aether (d. i. *Aethyloxyd*) gebildet und *Schwefelsäure* regenerirt. Letztere jetzt von neuem gemäss Gleichung [1] auf Alkohol einwirken, und es ist dass die Wechselfolge der beiden Reactionen eine fast unbegrenzte Aether- ermöglicht.

igenschaften: Der Aethyläther ist eine wasserhelle, sehr dünne und liche Flüssigkeit von starkem, erfrischendem Geruch und brennendem nack. Das spec. Gew. beträgt 0,736. Er siedet bei 35,5° (also schon der Wärme der Hand) und verflüchtigt sich daher sehr rasch und mit icher Temperaturerniedrigung.

ersuch: Ein dünnwandiges Gefäss, in welchem man etwas Aether [ülfe des Blasebalgs rasch zum Verdampfen bringt, beschlägt von mit Reif und friert auf einer benetzten Platte fest an.) Bei —31° t er zu einer krystallinischen Masse. — Aether ist äusserst entzünd- erbrennt mit ziemlich stark leuchtender Flamme und kann, dampf- mit Luft gemengt, heftige Explosionen veranlassen. In grösserer eingeathmet, wirken die Dämpfe des Aethers berauschend, schliesslich ung und Unempfindlichkeit hervorrufend. Daher die frühere An- ng bei chirurgischen Operationen statt der jetzt gebräuchlichen, weil loseren Chloroformirung.

a Aether nur wenig Wasser, und Wasser nur wenig Aether auflöst, wimmt der leichtere Aether auf jenem, ohne sich damit zu mischen. Elemente (Schwefel, Phosphor, Jod, Brom) und Salze (z. B. die Chloride lisen, Quecksilber, Gold) werden von Aether mehr oder minder reich- gelöst. Von organischen Stoffen löst er insbesondere die Fette, aber Harze, flüchtige Oele, Kohlenwasserstoffe etc. mit Leichtigkeit; mit meisten Alkoholen, anderen Aetherarten und vielen sonstigen organi- Flüssigkeiten ist er in jedem Verhältniss mischbar. (Der als nerven- endes Mittel bekannte Hoffmann'sche Geist ist ein Gemisch von er und Weingeist.) Neben der medicinischen Wirkung ist es nament- das vielseitige Lösungsvermögen, welches die Anwendungen des Aethers gt; so benutzt man ihn z. B., um aus Thier- und Pflanzensubstanzen 'ette zu extrahiren.

Bei längerer Berührung mit Luft oxydirt sich der Aether allmählig und t (durch Bildung von *Essigsäure*) saure Reaction an. Rascher lassen derartige Umwandlungen durch Oxydationsmittel herbeiführen. — Chlor sehr energisch, theils substituirend, theils oxydirend, unter Umständen mit Feuererscheinung.

Methyläther $(CH_3)_2O$ (Methyloxyd) wird analog dem Aethyläther durch llation von *Holzgeist* mit *Schwefelsäure* gewonnen, verhält sich in chemischer cht dem vorigen ganz ähnlich, ist aber schon bei gewöhnlicher Temperatur mig. — Die Aether der Radicale *Propyl, Butyl, Amyl* u. s. w. stehen bezüg- hrer Eigenschaften zu dem gewöhnlichen Aether in ähnlicher Beziehung, ie betreffenden Alkohole zu dem gewöhnlichen Weingeist. Auch existiren ter vielfache Isomere.

(2) Sulfide und Hydrosulfide der Alkoholradicale.

60. Dieselben können als „Aether" und „Alkohole" betrachtet werden, an Stelle des *Sauerstoffs* den gleichwerthigen *Schwefel* enthalten. Man hnet sie daher auch als **Thio-Aether** und **Thio-Alkohole**. Letztere auch **Mercaptane**. Alle sind farblose Flüssigkeiten von durchdringend em, meistens an Knoblauch erinnerndem Geruch. Wir erwähnen als Beispiele:

Aethylsulfid, Schwefeläthyl $(C_2H_5)_2S$, durch Wechselwirkung von Chloräthyl [...] Schwefelkalium darstellbar, eine lauchartig riechende, bei 73° siedende, in W[...] fast unlösliche Flüssigkeit.

Aethylhydrosulfid, Aethylmercaptan $C_2H_5.SH$ siedet bei 36° und verbreitet s[...] in kleinster Menge einen unerträglich heftigen Knoblauchsgeruch. — Der (au[...] halb des Radicals befindliche) *Wasserstoff* der Mercaptane ist auffallend leicht d[...] Metalle ersetzbar, namentlich durch *Quecksilber**); die daraus hervorgehenden V[...] bindungen führen den Namen **Mercaptide**.

(3) Salzartige Verbindungen der Alkoholradicale:

Zusammengesetzte Aether (Ester).

961. Die den Metallen gewissermassen analog sich verhaltenden Alk[...] radicale können in (anorganische sowohl wie organische) Säuren an S[...] des basischen *Wasserstoffs* (§ 901) eintreten, und es ergeben sich daraus [...] Salzen, vergleichbare Verbindungen: die „zusammengesetzten Aet[...] oder „Ester". Ist (bei mehrbasischen Säuren) die Vertretung nur [...] theilweise, so behalten die (jetzt den „sauren Salzen" entsprechenden) [...] bindungen noch den Charakter von Säuren bei, und werden alsdann „Aet[...] säuren" genannt. — Die Ester der Haloïdsäuren sind gleichbedeutend [...] Halogenverbindungen der Alkoholradicale, oder mit Halogensubstitutionen [...] Kohlenwasserstoffe. — Wir betrachten zunächst nur die wichtigsten [...] anorganischer Säuren.

Salpetersäure-Aethyläther $NO_2.C_2H_5$ (*Salpetersaures Aethyl*) bildet [...] beim Erwärmen von Weingeist mit Salpetersäure nach der Gleichung

$$NO_3H + C_2H_5.OH = NO_3.C_2H_5 + H_2O.$$

In Folge der Oxydation eines Theiles des Alkohols entsteht hierbei [...] salpetrige Säure, welche gleichzeitige Bildung von *salpetrigsaurem Aethyl* [...] anlasst. Durch Zusatz von Harnstoff (der sich mit salpetriger Säure [...] Entwicklung von Stickstoff zersetzt) lässt sich dies hintertreiben und [...] fragliche Aether im reinen Zustand gewinnen. Er ist eine farblose Flü[...]

[redacted]

Schwefelsäure-Aethyläther $SO_4(C_2H_5)_2$, d. i. *normales schwefelsaures* *Aethyl* erhält man am leichtesten durch directe Vereinigung von Aether mit Schwefelsäureanhydrid:

$$(C_2H_5)_2O + SO_3 = SO_4(C_2H_5)_2.$$

Die aromatisch riechende Verbindung verhält sich (gleich den vorigen) völlig neutral, ist mit Wasser nicht mischbar und wird durch Berührung mit heissem Wasser zersetzt, wobei ausser anderen Produkten

Aethylschwefelsäure $SO_4.C_2H_5.H$, d. i. *saures schwefelsaures Aethyl* gebildet wird. Bequemer erhält man diese Substanz durch Vermischen von Weingeist und Schwefelsäure (vergl. § 959). Da auch nach längerer Einwirkung die Flüssigkeit immer noch unveränderte Schwefelsäure enthält, so entfernt man diese durch Zusatz von kohlensaurem Baryum. Man gewinnt unlösliches schwefelsaures und lösliches *äthylschwefelsaures Baryum*, welches ein leicht krystallisirendes Salz ist. Durch eine richtig bemessene Menge von Schwefelsäure kann aus der Lösung des Baryumsalzes alles Baryum gefällt und freie Aethylschwefelsäure in wässriger Lösung erhalten werden. Durch behutsames Eindampfen concentrirt, ist sie eine schwere, dickliche Flüssigkeit, welche alle Eigenschaften einer kräftigen Säure besitzt und (da sie noch 1 vertretbares Wasserstoffatom enthält) mit Metallen wahre Salze zu bilden vermag. Die meisten derselben — auch z. B. das Baryumsalz — sind löslich in Wasser. — Die freie Aethylschwefelsäure (auch Aetherschwefelsäure genannt) ist ziemlich unbeständig.

Dass sie beim Erwärmen mit Alkohol (unter Rückbildung von Schwefelsäure) Aether erzeugt, ist schon oben erörtert worden (s. Gleichung [2] des § 959). Die gleiche Zersetzung erfährt sie auch beim Erhitzen für sich; in verdünnter Lösung erhitzt, liefert sie dagegen Schwefelsäure und *Alkohol*. — Aehnlich verhält sich mit den Schwefelsäureverbindungen des ***Methyls*** und der übrigen Alkoholradicale.

Auch die ***schweflige Säure*** bildet normale und saure Ester; erstere werden als Schwefligsäure-Aether, letztere meist als S u l f o n s ä u r e n *) bezeichnet.

Von der 3basischen Phosphorsäure leiten sich d r e i e r l e i Ester ab, entsprechend den folgenden Beispielen:

Phosphorsäure-Aethyläther $PO_4(C_2H_5)_3$ verhält sich als ein neutraler Aether und lässt sich bei 215° unzersetzt destilliren.

Diäthyl-phosphorsäure $PO_4(C_2H_5)_2H$ verhält sich als 1 basische,

Monäthyl-phosphorsäure $PO_4(C_2H_5)H_2$ als eine 2basische Säure; beide erleiden in höherer Temperatur Zersetzung. —

Arsensäure, Borsäure, Kieselsäure und selbst die schwache ***Kohlensäure*** geben ebenfalls ätherartige Verbindungen.

962. Von **Halogenverbindungen** (Haloïdäthern) der Alkoholradicale sei erwähnt:

Methylchlorid, Chlormethyl CH_3Cl. Bildet sich aus Salzsäure und Methylalkohol nach der Gleichung:

$$CH_3.OH + HCl = CH_3Cl + H_2O$$

und wird zweckmässig dargestellt durch Erwärmen eines Gemenges von

*) Nicht zu verwechseln mit „Sulfosäuren" (§ 353) — welche Ausdrücke oft miteinander vermengt werden.

Holzgeist, Schwefelsäure und *Kochsalz*. Es ist ein farbloses, erst bei — 18° sich verflüssigendes Gas von ätherartigem Geruch, wenig löslich in Wasser, brennbar mit grün gesäumter Flamme.

Aethylchlorid oder ***Chloräthyl*** $C_2H_5.Cl$ wird in analoger Weise aus dem gewöhnlichen Weingeist erhalten, verflüssigt sich bei + 11° und ist sonst dem vorigen ähnlich.

Methylbromid	CH_3Br, siedend bei 13°,		*Aethylbromid*	C_2H_5Br bei 41° C,	
Methyljodid	CH_3J	„ „ 44°,	*Aethyljodid*	C_2H_5J „ 72° C,	

sind farblose Flüssigkeiten, schwerer als Wasser, von ätherartigem Geruch und mehr oder minder leicht brennbar. Sie entstehen analog den Chloriden durch Einwirkung von Haloïdsäuren auf den betreffenden Alkohol. — Für die Darstellung dieser Verbindungen verwendet man gewöhnlich nicht fertige Brom- resp. Jodwasserstoffsäure, sondern man löst *Brom* oder *Jod* in dem Alkohol auf, fügt *Phosphor* hinzu und destillirt nach einiger Zeit ab. Der unter diesen Verhältnissen entstehende Halogenphosphor zersetzt sich in Berührung mit „Wasserstoffhydroxyd" (= Wasser) bekanntlich sogleich in phosphorige Säure und „Halogenwasserstoff" (§ 395); — mit Alkoholen, d. i. den „Hydroxyden der Alkoholradicale" gibt er in ganz analoger Weise phosphorige Säure und „Halogen-Alkoholradical" (d. i. Jodmethyl, Bromäthyl u. s. w.)

963. Die genannten Haloïdäther oder Halogenverbindungen der Alkoholradicale sind offenbar gleichbedeutend mit den 1 fach substituirten Kohlenwasserstoffen der Sumpfgasreihe.

Es ist z. B. *Chlormethyl* $[CH_3]Cl$ identisch mit „einfach gechlortem Sumpfgas" oder dem „Monochlormethan" $C[H_3Cl]$; *Bromäthyl* $[C_2H_5]Br$ gleichbedeutend mit „monobromirtem Aethan" $C_2[H_5Br]$ u. s. w.

Denken wir uns ein 2 tes, 3 tes etc. oder allgemein *n* Wasserstoffatome durch ein Halogen substituirt, so gelangen wir zu Verbindungen, die man nach Belieben in dreierlei Weise auffassen kann, nämlich:

a) als *n* fach substituirte Kohlenwasserstoffe,
b) als $(n-1)$ fach substituirte Haloïdäther,
c) als die Halogenverbindungen **mehrwerthiger** Kohlenwasserstoffe oder Kohlenwasserstoffreste.

Das Chloroform ist eine schwere (spec. Gew. = 1,48), farblose, mit sser nicht mischbare, schwierig entzündbare Flüssigkeit von eigenthüm- ätherischem, zugleich aber deutlich süssem Geruch. Es siedet bei 61° verflüchtigt sich rasch an der Luft. Die Eigenschaft dieser Verbindung, eathmet einen Zustand vorübergehender Empfindungs- und Bewusst- gkeit hervorzurufen, bedingt ihre bekannte Anwendung bei chirurgischen rationen. Es wirkt auch äusserlich schmerzstillend, z. B. bei Zahnschmerz. esehen hiervon, dient Chloroform zuweilen als Lösungsmittel für Jod, sphor und gewisse organische Stoffe, zumal für Fette, Harze und Kaut- ik. — Wird Chloroform noch weiter mit Chlor behandelt, so tauscht sich h das letzte Wasserstoffatom gegen Chlor aus, und man erhält

Trichlormethylchlorid CCl_4 (*Tetrachlormethan*), welches nichts weiter ist *Vierfach-Chlorkohlenstoff* (§ 470), eine angenehm aromatisch riechende ssigkeit von dem spec. Gew. 1,58 und dem Siedepunkt 77°. Die Ver- lung ist ziemlich beständig und wird (entgegen dem Verhalten fast aller gen nicht-metallischen Chloride) durch Wasser allein nicht zersetzt.

Mit Aetzkali erhitzt, liefert sie Chlorkalium, Kohlensäure(-anhydrid) und sser. — Dampfförmig durch ein glühendes Rohr geleitet, ergibt die Verbin- g zwei chlorärmere Kohlenstoffchloride C_2Cl_4 und C_2Cl_6, welche gewöhnlich *fach-* und *Dreifach-Chlorkohlenstoff* genannt werden. Ersterer ist flüssig; letzterer krystallinisch, aber leicht schmelzbar und flüchtig und besitzt einen campfer- ichen Geruch.

(4) Ammoniakartige Verbindungen der Alkoholradicale.

964. Denkt man sich die Wasserstoffatome des Wassers ganz oder theil- e durch Alkoholradicale ersetzt, so erhält man einmal die Oxyde der oholradicale oder die (einfachen) Aether, das andere mal ihre Hydroxyde r die Alkohole. Das Wasser kann darum gleichsam als Vorbild oder pus" der Aether und Alkohole betrachtet werden: und das auch in so- n mit Recht, als der indifferente Charakter dieser Verbindungen, ihre nschaft zahlreiche Stoffe unverändert zu lösen etc., eine unverkennbare nlichkeit mit dem Verhalten des Wassers aufweist. Man sagt: die genannten bindungen sind „nach dem Typus des *Wassers*" zusammengesetzt.

Amine. Aehnlich wie jene sauerstoffhaltigen Verbindungen auf das Vor- des Wassers, so lassen sich gewisse stickstoffhaltige Verbindungen der oholradicale auf das Vorbild des *Ammoniaks* zurückführen oder wie man t: von dem „Typus des Ammoniaks" ableiten. Die Berechtigung hierzu bt sich aus dem durchaus ammoniakähnlichen Verhalten der betreffenden stanzen, die man demgemäss mit dem Namen Amine belegt hat. Man rscheidet dreierlei Arten: primäre, secundäre und tertiäre Amine, achdem die Vertretung durch Alkoholradicale auf nur 1, auf 2 oder auf 3 Wasserstoffatome des Ammoniaks sich erstreckt. Ferner kennt man mischte Amine", d. h. solche secundäre und tertiäre Amine, in welchen schiedene Alkoholradicale neben einander vorkommen*).

*) Aehnliches gilt beiläufig auch für die Aether; man kennt z. B. einen mischten" *Methyl-Aethyläther* $\left.\begin{matrix}C\,H_3\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O$ und andere derartige Verbindungen, die da sie keinerlei praktische Bedeutung besitzen, bisher ausser Betracht liessen.

Methylamin $\left.\begin{array}{l}CH_3\\H\\H\end{array}\right\}N$ (Monomethylamin) **kann z. B. erhalten werden** man Methylbromid und Ammoniak bei höherer Temperatur (in herm verschlossenen Gefässen) auf einander einwirken lässt:

$$\underset{\textit{Methylbromid}}{CH_3Br} + \underset{\textit{Ammoniak}}{\left.\begin{array}{l}H\\H\\H\end{array}\right\}N} = \underset{\textit{Methylamin}}{\left.\begin{array}{l}CH_3\\H\\H\end{array}\right\}N} + \underset{\textit{Bromwasserstoff.}}{HBr}$$

Das entstandene Methylamin vereinigt sich (ganz wie Ammoniak) mit d dem Vorgang gebildeten Bromwasserstoffsäure zu einer salzartigen bindung: *Bromwasserstoff-Methylamin*, aus welcher man durch Erhitz stärkeren Basen, Kalilauge z. B., das Methylamin frei machen kann. E weicht dann als farbloses Gas, das bei 0° sich verflüssigt, übrigens a seinen Eigenschaften von Ammoniak kaum zu unterscheiden ist: es den nämlichen stechenden Geruch, wird von Wasser in reichlicher Men sorbirt, wirkt ätzend, bläuet Lackmus sehr stark und erzeugt, mit flüc Säuren zusammengebracht, ganz ähnliche Nebel wie Ammoniak (§ 214). vollkommener Neutralisation der kräftigsten Säuren bildet es Salz Doppelsalze, so z. B. ein dem Salmiak sehr ähnliches ***Chlorwass Methylamin,*** das man entsprechend dem „*Ammoniumchlorid*" als

„*Monomethyliumchlorid*" $N\left\{\begin{array}{l}CH_3\\H\\H\\H\end{array}\right\}Cl$ betrachten kann.

Mit Platinchlorid gibt dieses Salz einen gelben Niederschlag, welch Ammoniumplatinchlorid (Platinsalmiak) täuschend ähnlich sieht und ga sprechend zusammengesetzt ist.

Vom Ammoniak unterscheiden lässt sich das Methylamin durc leichtere Brennbarkeit, sowie durch die Art der Zersetzung beim Dur durch glühende Röhren: es liefert dabei (neben Blausäure, Cyanammoniu [redacted]

ıringslake, worin es auch reichlich enthalten ist, und woraus man es rch Destillation mit Kalilauge gewinnen kann. Trimethylamin findet sich ner fertig gebildet in einigen Pflanzen: sehr reichlich in Chenopodium varia, jedoch auch in den Blüthen der Vogelbeeren, Birnen und Weissn- (Crataegus-) Arten. Auch bildet sich diese Verbindung (gleichzeitig ; Ammoniak) nicht selten bei Gährungs- und Fäulnissprocessen, z. B. in lecht gepflegten Aborten. — Die Salze des Trimethylamins sind denen des .moniaks ganz ähnlich.

Als Beispiel gemischter Amine erwähnen wir *Methyl-Aethyl-Amylamin* $\left.\begin{array}{l}\mathrm{I}_3\\ \mathrm{I}_5\\ \mathrm{I}_{11}\end{array}\right\}$ N, eine dicke, bei 135° siedende, unangenehm riechende Flüssigkeit; eben- ı mit der Fähigkeit Salze zu bilden.

985. Ammoniumbasen. Die stark alkalischen Lösungen der Amine, oder man auch sagt, der Aminbasen dürfen als die Hydroxyde *Ammonium*-ähner Substanzen aufgefasst werden, wie dies die folgenden Schemata erläutern:

$$\mathrm{N}\left\{\begin{array}{l}\mathrm{H}\\ \mathrm{H}\\ \mathrm{H}\\ \left.\begin{array}{l}\mathrm{H}\\ \mathrm{H}\end{array}\right\}\mathrm{O}\end{array}\right. \qquad \mathrm{N}\left\{\begin{array}{l}\mathrm{CH_3}\\ \mathrm{H}\\ \mathrm{H}\\ \left.\begin{array}{l}\mathrm{H}\\ \mathrm{H}\end{array}\right\}\mathrm{O}\end{array}\right. \qquad \mathrm{N}\left\{\begin{array}{l}\mathrm{CH_3}\\ \mathrm{CH_3}\\ \mathrm{CH_3}\\ \left.\begin{array}{l}\mathrm{H}\\ \mathrm{H}\end{array}\right\}\mathrm{O}\end{array}\right. \qquad \mathrm{N}\left\{\begin{array}{l}\mathrm{CH_3}\\ \mathrm{C_2H_5}\\ \mathrm{C_5H_{11}}\\ \left.\begin{array}{l}\mathrm{H}\\ \mathrm{H}\end{array}\right\}\mathrm{O}\end{array}\right.$$

Ammoniumhydroxyd — *Monomethylium-hydroxyd* — *Trimethylium-hydroxyd* — *Methyl-Aethyl-Amylium-hydroxyd.*

Es haben indess aus den primären, secundären, tertiären Aminen ebenso ıig wie aus dem Ammoniak selbst derartige Verbindungen als solche sich darlleu lassen; geringe Erwärmung genügt, das Amin aus der wässrigen Lösung reründert abdunsten zu lassen.

Dagegen' ist es gelungen — und dies ist theoretisch sehr interessant — ch Einführung eines 4ten Alkoholrestes dem „Ammoniumhydroxyd" correadirende Verbindungen von äusserst stark basischen Eigenschaften und relativ ser Beständigkeit wirklich im reinen Zustande darzustellen. Von diesen, zum erschied von den Aminbasen, als wirkliche „Ammoniumbasen" zu bezeichnen- Verbindungen ist z. B. das

$$\textit{Tetramethyliumhydroxyd}\quad \mathrm{N}\left\{\begin{array}{l}\mathrm{CH_3}\\ \mathrm{CH_3}\\ \mathrm{CH_3}\\ \mathrm{CH_3}\\ \left.\mathrm{H}\right\}\mathrm{O}\end{array}\right. \quad \text{oder kürzer } \mathrm{N(CH_3)_4 . OH}$$

folgende Art zu erhalten. Bringt man Trimethylamin nochmals mit Jodıyl zusammen (oder lässt man von vorn herein Ammoniak auf überschüssiges nethyl einwirken), so vereinigen sich *Trimethylamin* und *Jodmethyl* geradeauf ı der Gleichung:

$$\mathrm{N(CH_3)_3 + CH_3J = N(CH_3)_4J.}$$

so gewonnene *Tetramethyliumjodid* (d. i. ein „Jodammonium", in welchem ntliche Wasserstoffatome durch Methylgruppen ersetzt sind) lässt sich durch hrung mit feuchtem Silberoxyd (welches hierbei wie ein Hydroxyd wirkt) ıtzen zu Jodsilber und Tetramethyliumhydroxyd, gemäss der Gleichung:

$$\underset{\textit{Tetramethyliumjodid}}{\mathrm{N(CH_3)_4J}} + \underset{\textit{Silberhydroxyd}}{\mathrm{AgOH}} = \underset{\textit{Jodsilber}}{\mathrm{AgJ}} + \underset{\textit{Tetramethyliumhydroxyd.}}{\mathrm{N(CH_3)_4.OH}}$$

Diese merkwürdige Verbindung ist krystallisirbar, nicht flüchtig und aufıd beständig. (Erst in starker Hitze zersetzt sie sich unter Bildung von ethylamin.) Ihre basischen, ätzenden etc. Eigenschaften sind so bedeutend, sie sich denen der ätzenden Alkalien vergleichen lassen; sie vereinigt sich st begierig mit Säuren, zieht mit Leichtigkeit Kohlensäure aus der Luft an bringt in der Lösung von Metallsalzen die nämlichen Niederschläge hervor Kali- und Natronlauge. —

Aehnliche Verbindungen existiren auch für die übrigen Alkoholrad (Aethyl, Propyl u. s. w.), und man kennt ebenfalls **gemischte** Ammoniumb unter denen z. B. das

Methyläthylpropylamyliumhydroxyd $N(CH_3.C_2H_5.C_3H_7.C_5H_{11})OH$ durch s Namen Interesse erweckt.

966. Phosphine; Phosphoniumverbindungen. Den Aminen und moniumbasen völlig correspondirende Verbindungen gibt auch der (in vieler sicht dem Stickstoff analog sich verhaltende) *Phosphor*. Man kennt z. B. die dem Typus des *Phosphorwasserstoffs* zusammengesetzten Verbindungen:

Methylphosphin $P\begin{cases} CH_3 \\ H \\ H \end{cases}$ *Dimethylphosphin* $P\begin{cases} CH_3 \\ CH_3 \\ H \end{cases}$ *Trimethylphosphin* $P\begin{cases} C \\ C \\ C \end{cases}$

und eben dergleichen von anderen Alkoholradicalen. Alle diese Substanze sitzen ausgeprägt basische Eigenschaften und einen höchst widerlichen täubenden (in sehr verdünntem Zustand merkwürdiger Weise zuweilen an cinthen erinnernden) Geruch. An der Luft entzünden sich die Phosphine schon in gelinder Wärme von selbst.

Tetramethylphosphoniumhydroxyd $P(CH_3)_4.OH$ ist, wie die betreffende stoffverbindung, eine sehr starke Basis, fast von dem Charakter des Aetz

967. Arsenbasen. Die zahlreichen **Arsen**verbindungen der Alkoholra schliessen sich zum Theil den vorigen vollständig an, gestalten sich indess weit mannigfaltiger. Man kennt nicht allein die von dem *Arsenwasserst* zuleitenden primären, secundären und tertiären „**Arsine**", sowie (durch Hin eines 4 ten Alkoholradicals aus den letzteren hervorgehende) „**Arsoniumba** — sondern auch eine Menge Substanzen, welche 1 Atom Arsen nur mit 1, 2 Alkoholgruppen (ohne sonstigen Hinzutritt von Wasserstoff) verbunden enth Von letzteren, somit **nicht** mehr nach dem Typus des Ammoniaks zusamm setzten Verbindungen ist eine der bekannteren

Arsendimethyl, Kakodyl $As(CH_3)_2$ (richtiger wohl $As_2(CH_3)_4$). Es ent wenn man *Arsentrioxyd* (weissen Arsenik) mit *essigsauren* Salzen erhitzt, u im reinen Zustand eine farblose, flüchtige Flüssigkeit von unerträglich ekelh Geruch und sehr grosser Giftigkeit. An die Luft gebracht, entzündet sic Verbindung häufig von selbst. — Da das Arsen 3werthig ist und (wie auch stoff und Phosphor in einigen der oben betrachteten Verbindungen) unter ständen selbst 5werthig auftritt, so vermag Arsendimethyl noch als Radic

[redacted]

969. Metallalkoholate. Nicht zu verwechseln mit den Organometallen eine Art von Metallverbindungen, welche einfach durch Ersetzung des (ausserdes Radicals stehenden) Wasserstoffs aus den Alkoholen hervorgehen und r „Metallalkoholate" genannt werden. In wasserfreiem *Weingeist*, *Holzgeist* u. a. holen lösen sich *Kalium*, *Natrium* und ähnlich leicht oxydirbare Metalle mit after Wasserstoffentwicklung auf, unter Erzeugung eigenthümlicher krystallirer Substanzen, die man als *Kaliumäthylat* $\left.\begin{matrix}C_2H_5\\K\end{matrix}\right\} O$, *Natriummethylat* $\left.\begin{matrix}CH_3\\Na\end{matrix}\right\} O$. w. bezeichnet. — Diese Verbindungen, gleichsam „Metallhydroxyde", welche Stelle von Wasserstoff ein Alkoholradical enthalten, haben mit den vorerwähnten nichts gemeinsam: sie sind nicht unzersetzt flüchtig, besitzen keinen unanehmen Geruch und zersetzen sich in Berührung mit Wasser augenblicklich zu allhydroxyd und Alkohol.

c. Säuren.

970. In enger Beziehung zu der Kohlenwasserstoffreihe des Methans zu der homologen Reihe des Methylalkohols steht eine Reihe organischer ren, die man gewöhnlich mit dem gemeinsamen Namen der „fetten ren" belegt, weil gewisse Glieder derselben Bestandtheile der Fette aushen. Die Zusammensetzung der hierher gehörigen, theilweise schon früher haft gemachten (vergl. „Reihe der Ameisensäure", § 921) Verbindungen lurch die allgemeine Formel $C_n H_{2n} O_2$ ausdrückbar, wonach sie sich von Alkoholen $C_n H_{2n+2} O$ durch den Mindergehalt H_2 und den Mehrlt O unterscheiden.

Für die sehr mannigfache Bildungsweise dieser Säuren geben die Alko- den gewöhnlichsten Ausgangspunkt. Bei Behandlung der Alkohole mit lirenden Substanzen wird in der Regel zunächst das Plus von H_2 :h Bildung von Wasser) hinweggenommen, wodurch die sogen. Aldehyde '. u.) entstehen, die durch directe Aufnahme von weiterem Sauerstoff esslich in Säuren sich umwandeln.

Aus den Kohlenwasserstoffen unmittelbar lassen sich die Säuren weniger : darstellen, wogegen wir bereits Bedingungen kennen lernten, unter denen enwasserstoffe aus Säuren (resp. deren Salzen) hervorgehen. Die § 925 u. ff. er Hand der Structurtheorie erörterten Beziehungen führten uns dazu, die en anzusehen als „Kohlenwasserstoffe", welche an Stelle einer *Methyl*gruppe die *Carboxyl*gruppe CO—OH enthalten. — Die Alkohole, eine „*hydroxylirte* *l*gruppe" CH_2—OH enthaltend, gehen der Structurlehre zufolge dadurch in en über, dass sich eben diese Gruppe (durch Oxydation) in die *Carboxyl*e CO—OH umwandelt. — Ferner erhellt aus dem früher mitgetheilten, dass aus 1atomigen Alkoholen sich ableitenden Säuren 1basisch sein müssen, und r, dass für die höheren Glieder der Reihe eine entsprechende Anzahl isomerer ndungen vorauszusehen sind (§§ 929; 930).

Die zur Zeit bekannten Glieder der Fettsäurereihe sind folgende:

Ameisensäure	$C\ H_2\ O_2$	*Laurinsäure*	$C_{12}H_{24}O_2$
Essigsäure	$C_2\ H_4\ O_2$	*Myristinsäure*	$C_{14}H_{28}O_2$
Propionsäure	$C_3\ H_6\ O_2$	*Palmitinsäure*	$C_{16}H_{32}O_2$
Buttersäure	$C_4\ H_8\ O_2$	*Margarinsäure*	$C_{17}H_{34}O_2$
Valeriansäure	$C_5\ H_{10}O_2$	*Stearinsäure*	$C_{18}H_{36}O_2$
Capronsäure	$C_6\ H_{12}O_2$	*Arachinsäure*	$C_{20}H_{40}O_2$
Oenanthylsäure	$C_7\ H_{14}O_2$	*Behensäure*	$C_{22}H_{44}O_2$
Caprylsäure	$C_8\ H_{16}O_2$	*Hyanasäure*	$C_{25}H_{50}O_2$
Pelargonsäure	$C_9\ H_{18}O_2$	*Cerotinsäure*	$C_{27}H_{54}O_2$
Caprinsäure	$C_{10}H_{20}O_2$	*Melissinsäure*	$C_{30}H_{60}O_2$

971. Wir beginnen unsere Betrachtung mit der vorzüglich wichtig

Essigsäure $C_2H_4O_2$*). Fertige Essigsäure findet sich, wiewohl nur sam in einigen pflanzlichen und thierischen Säften. — Ihre Bildung e hauptsächlich: a) bei der Oxydation des Aethylalkohols (Weingei b) bei der trocknen Destillation des Holzes und ähnlicher Stoffe.

a) Unter dem Einfluss gewisser Sauerstoffüberträger geht der Wei sehr leicht in Essigsäure über, so z. B. durch Berührung mit Pl schwarz (§ 848). — An der Luft bleibt starker Alkohol unverändert, dünnter desgl., wenn er ganz rein ist. Bei Gegenwart fermentartig w der Stoffe, wie solche in den meisten Pflanzensäften vorkommen (§ findet dagegen eine allmählige Umwandlung des Alkohols in verdünnte säure, oder wie man gemeinhin sagt: Bildung von Essig statt. Man diesen Vorgang fälschlich oft „Essiggährung".

Er ist keine wirkliche Gährung, sondern ein reiner Oxydationsproces durch die Gegenwart lebloser Fermente vermittelt wird. Eine bei der Essiggährung auftretende Pilzart, der Essigpilz (Essigkahm, Essig Mycoderma aceti) scheint zwar durch seine Lebensthätigkeit die Essigbildu fördern, ist aber nicht eigentliche Ursache derselben.

Wein, Bier, überhaupt alle durch Vergährung von Pflanzenstoffe mittelbar zu erzielenden alkoholischen Füssigkeiten werden beim Steh der Luft ohne weiteres Zuthun bald sauer, da sie ausser verdünntem hol das zur Essigbildung erforderliche Ferment schon enthalten. Um daraus zu gewinnen, braucht man nur die betreffenden Flüssigkeiten - besten bei 20—30° Wärme — in offenen Fässern sich selbst zu überl wonach mit Ablauf einiger Wochen oder Monate die Essigbildung voll zu sein pflegt. Eine Gasentwickelung (wie bei wirklichen Gährungen, findet dabei nicht statt; der reichlich sich bildende Essigpilz (s. o.) be theils als weissliche Haut („Essigkahm") die Oberfläche der Flüssi theils sammelt er sich auf dem Boden an, und wird in dieser Form „I

[redacted]

kann. Bei der neuerdings mehr und mehr üblichen Schnellessig-cation wird diese Bedingung dadurch erfüllt, dass man den zu ·enden Alkohol in möglichst grosser Oberfläche der Luft darbietet. lässt den verdünnten Branntwein, mit etwas Essig versetzt und ange-n erwärmt, wiederholt durch hohe Fässer („Essigbilder") herabtropfen, : seitlich mit zahlreichen Luftlöchern versehen, innen aber mit Hobel-ı gefüllt sind, auf denen die Flüssigkeit sich verbreitet und dadurch giebigster Weise mit Luft in Berührung kommt. So erreicht man in , was früher Wochen erforderte. — Der aus Branntwein erzeugte besitzt nicht das Aroma des echten Weinessigs, ist aber chemisch be-et weit reiner, als alle aus nicht destillirten Flüssigkeiten gewonnenen orten und namentlich viel besser als Bieressig.

Holzessig erzeugt sich, wie schon mehrfach erwähnt, bei der en Destillation des Holzes und ist in der wässrigen Flüssigkeit ent-, welche über der dunkler gefärbten, dickflüssigen Theerschicht sich melt (§ 478). Durch wiederholte Destillation (wobei zugleich Holz-gewonnen wird, § 956) erhält man daraus einen reineren Holzessig, ɔer immer noch Theersubstanzen zurückhält und davon einen eigen-ch brenzlichen Geruch und stark conservirende Eigenschaften besitzt. benutzt ihn häufig zu einer Art künstlichen Räucherung von Fleisch-ı etc.)

'2. Darstellung reiner Essigsäure. Der nach allen obigen Me-gewonnene Essig ist eine (mehr oder minder) erheblich verdünnte ıure. — Die reine Säure kann (da ihr Siedepunkt von dem des Wassers ›nig verschieden) nicht etwa durch Abdampfen des Essigs hergestellt , sondern man muss zu diesem Zweck erst essigsaure Salze be-n, die dann von Wasser befreit und durch eine stärkere Säure zer-oncentrirte Essigsäure ergeben. In der Regel erzeugt man, durch lisation des Essigs mit Soda, *essigsaures Natrium*.

ıch aus dem unreinen Holzessig lässt sich dies Salz in hinlänglicher Rein-rstellen, wenn man die neutralisirte Flüssigkeit zur Trockne verdampft n Rückstand auf etwa 250° erhitzt, wodurch die Theerprodukte zerstört , bevor noch das essigsaure Salz eine Zersetzung erfährt.

dem man trockenes *essigsaures Natrium* mit concentrirter *Schwefelsäure* r Retorte erwärmt, lässt sich die reine Essigsäure (ganz ähnlich wie petersäure § 165) durch Destillation gewinnnen.

genschaften, Verwendung: Sie ist eine farblose Flüssigkeit von spec. Gew. (bei 15° C.), stechend saurem Geruch und ziemlich stark r Wirkung. Noch bei erheblicher Verdünnung schmeckt sie, wie der liche Essig erweist, sehr sauer. Die ganz concentrirte Säure gefriert ɔei + 16° zu einer eisartig krystallinischen Masse und wird desshalb ;ig genannt. Sie siedet bei 118°; der Dampf lässt sich anzünden und mit bläulicher Flamme. Bei Vermischung mit Wasser nimmt das ·ew. auffallenderweise erst etwas zu, bei weiterer Verdünnung aber ɔs das normale) wiederum ab.

s höchste spec. Gew. (1,075) zeigt Essigsäure mit 22 pCt. Wassergehalt; ·on 43 pCt. besitzt genau das Gewicht der ganz concentrirten.

Die reine Säure findet nur medicinische und technische Anwe
Eine mit wenig Wasser verdünnte geht im Handel als **Essigsprit** un
auch zum Hausgebrauch, indem man das für die Verwendung als
erforderliche Wasser je nach Bedarf zusetzt. Der ordinäre Essig des l
(Bieressig) hält häufig kaum 3 pCt., der gewöhnliche Branntweinessi
mals „Weinessig" genannt) 4—6 pCt., der stärkste wirkliche Weinessi
über 8 pCt. Säure.

Da das spec. Gew. keinen sicheren Anhalt gewährt, so ermittelt n
Gehalt des Essigs am besten auf acidimetrischem Wege (§ 626), hat auch
Ende eigens graduirte Gefässe: „**Acetometer**" erdacht. — Essig unterl
der **Verfälschung**, nicht selten z. B. mit *Schwefelsäure*. Man erkenn
leicht durch den verhältnissmässig reichlichen Niederschlag*), den solch
mit *Chlorbaryum* gibt (§ 679). Entscheidender ist folgende Probe: man ve
etwas Essig unter Zusatz eines Stückchens *Zucker* in **gelinder Wärme** (a
über siedendem Wasser) zur Trockne; tritt dabei eine — von Verkohl
Zuckers herrührende — **Schwärzung** ein, so ist die Gegenwart freier S
säure erwiesen.

973. Essigsaure Salze (Acetate). Die Essigsäure, obschon ei
saure Substanz, ist doch im chemischen Sinne (z. B. in ihrem Verh
Basen) nur eine der **schwächeren** Säuren. Ihre Salze werden nich
durch Schwefelsäure, Salpetersäure, Salzsäure, sondern auch durc
organische Säuren zersetzt, ja zuweilen sogar durch die ganz s
Kohlensäure.

Da von den 4 Wasserstoffatomen nur 1 durch Metalle vertret
Essigsäure also 1basisch ist: so gibt sie vorwiegend **normale** (n
auch sogen. **basische**, sehr selten saure) Salze.

Die Structurlehre nimmt an, dass das durch Metall leicht ersetzbare
stoffatom der *Carboxyl*gruppe angehört (§ 925).

Essigsaures Natrium $C_2H_3O_2.Na$ wird durch Neutralisation v
dünnter Essigsäure (meist Holzessig, s. o.) mit Soda gewonnen und
lisirt in farblosen, monoklinen Säulen, welche $3H_2O$ enthalten, in

[redacted]

saures Ammonium $C_2H_3O_2.NH_4$ ist ebenfalls krystallisirbar; die Lösung hwach nach Ammoniak und zugleich nach Essigsäure; wird beim Ein- unter Verlust von Ammoniak sauer.

igsaures Aluminium erhält man am einfachsten durch Wechselzer- von schwefelsaurem Aluminium mit essigsaurem Blei (§ 791). Die rfallende Lösung gibt an die Faser der damit gebeizten Gewebe umhydroxyd ab und ist daher für die Färberei von Wichtigkeit (§ 699).

igsaures Eisenoxyd ist ebenfalls nur in Lösung bekannt. Eisen- l löst sich in Essigsäure zu einer fast blutrothen Flüssigkeit, welche eimittel Anwendung findet. Die verdünnte Lösung, selbst wenn sie sigsäure enthält, scheidet beim Kochen alles Eisen in Form eines en Niederschlags (*Eisenhydroxyd* mit *basisch-essigsaurem Eisen*) ab, auch in der Kälte nicht vollständig wieder auflöst. — Das Oxydul- grünlich, leicht oxydirbar und dient mitunter als Beize.

igsaures Blei. Das normale Salz: Bleizucker genannt (§ 789), rch Auflösen von Bleioxyd in Essigsäure gewonnen und krystallisirt osen monoklinen Prismen von der Zusammensetzung $(C_2H_3O_2)_2Pb$ O. Die wässrige Lösung dieser stark giftigen, aber technisch richtigen Verbindung vermag noch weitere Mengen *Bleioxyd* aufzu- . einer alkalisch reagirenden Flüssigkeit, welche basisches Salz ent- als „Bleiessig" officinell ist. Freie Kohlensäure (schon die der ıählig) zersetzt diese Lösung unter Fällung von Bleiweiss (§ 790). — an Bleizuckerlösung mit einem grösseren Ueberschuss von Bleioxyd, ı sich unlösliche basische Salze.

igsaures Kupfer. Durch Auflösen von Kupferoxyd oder kohlensaurem n Essigsäure erhält man das normale Salz $(C_2H_3O_2)_2Cu + H_2O$, unkel blaugrünen Prismen (des monoklinen Systems) auskrystallisirt. ı Wasser ziemlich leicht lösliche Verbindung geht im Handel als lisirter oder (unpassend so genannter) „destillirter" Grünspan. eigentliche Grünspan ist ein in Wasser unlösliches *basisch essig- Kupfer* und wird im Grossen dargestellt, indem man mit Essig be- upferplatten der Luft aussetzt. — Eine Doppelverbindung von *essig- mit arsenigsaurem Kupfer* bildet das schöne, aber sehr giftige Schwein- Grün.

Anschliessend an die Metallsalze gedenken wir der Essigsäure- ngen der Alkoholradicale oder der **Ester der Essigsäure** (vergl. § 961). nntesten ist der

igsäure-Aethyläther $C_2H_3O_2.C_2H_5$, meist schlechtweg *Essigäther* ge- Fertige Essigsäure wirkt nur wenig auf Alkohol ein, leichter in dem wo sie sich erst bildet. Um die Verbindung darzustellen, erhitzt besten *essigsaures Natrium* mit *Alkohol* und *Schwefelsäure* und fängt destillirende Flüssigkeit unter guter Abkühlung auf. Der Essig- t das spec. Gew. 0,904, siedet bei 74° und ist wenig in Wasser, Alkohol löslich. Er besitzt einen sehr angenehmen, erfrischenden ist brennbar und findet medicinische Anwendung. Spuren von

Essigäther finden sich in den meisten Essig- so wie auch in m
Weinsorten.

Wird Essigäther mit Kalilauge erhitzt, so erfolgt ein Austausch g
der Gleichung:

$$C_2H_3O_2.C_2H_5 \quad + \quad K.OH \quad = \quad C_2H_3O_2.K \quad + \quad C_2H_5.($$

Essigsaures Aethyl — *Kaliumhydroxyd* — *essigsaures Kalium* — *Aethylhydroxyd* (

Einer analogen Zersetzung unterliegen alle zusammengesetzten A
wenn man sie mit Aetzlauge erhitzt, und es beruht, wie wir später
werden, hierauf der Process der „Verseifung".

Essigsäure-Methyläther $C_2H_3O_2.CH_3$ ist der vorigen Verbindung sehr ä
wird entsprechend dargestellt und ist in geringer Menge im rohen Ho
enthalten.

Essigsäure-Amyläther $C_2H_3O_2.C_5H_{11}$ wird durch Destillation von Amyl
(„Fuselöl") mit essigsaurem Natron und Schwefelsäure erzeugt und ist e
133° siedende Flüssigkeit von täuschendem Obstgeruch. Mit Weingeist ve
kommt sie als „Birnöl" oder „Birnäther" in den Handel.

---

975. *Ameisensäure* CH_2O_2 (Structurformel s. § 926). Ziemlich ver
in Säften des Pflanzen- und Thierreichs; am reichlichsten in den Walda
und Prozessionsraupen, den Brennhaaren der Nesseln, den Nadeln von
und Fichten. In sehr kleiner Menge hat man sie auch in humosem
und einigen Mineralwassern nachgewiesen.

Bildungsweise und Darstellung: Früher gewann man die
durch Destillation der Ameisen mit Wasser, jetzt bedient man sich z
künstlicher Methoden: a) Durch geeignete Oxydation lässt sich
Aethylalkohol in Essigsäure (§ 971ᵃ), so der *Methylalkohol* (§ 9
Ameisensäure überführen, doch ist dies praktisch nicht vortheilhaft.

b) Erhitzt man *Stärke* (auch Zucker oder andere sogen. „Kohlehy
s. w. u.) mit verdünnter *Schwefelsäure* und *Braunstein*, so erhält m

[redacted]

Um reine, concentrirte Ameisensäure zu erhalten, darf man nicht ameisensaure Salze durch *Schwefelsäure* zerlegen (vergl. § 972), da ere die Ameisensäure sofort zersetzt (durch *Wasser*-Entziehung gemäss :hung [1]). — Am leichtesten kommt man zum Ziel, indem man trocknes *sensaures Blei*, das in einer Retorte gelinde erwärmt wird, durch gasigen *Schwefelwasserstoff* zerlegt:

$$\underset{\text{Ameisensaures Blei}}{(CHO_2)_2Pb} + \underset{\text{Schwefelwasserstoff}}{H_2S} = \underset{\text{Schwefelblei}}{PbS} + \underset{\text{Ameisensäure.}}{2CHO_2H}$$

Eigenschaften: Die reine Ameisensäure ist eine farblose, bei — 1° arrende, bei 99° siedende Flüssigkeit von 1,223 spec. Gew. Sie besitzt Geruch der Ameisen in verstärktem Grade, ist sehr sauer und ätzend. chemischer Hinsicht der Essigsäure ähnlich, ist sie jedoch weit weniger ändig. Wie concentrirte Schwefelsäure (s. oben), so wirken auch die ten oxydirenden Substanzen zersetzend ein, wo dann *Kohlendioxyd* (nebst *ser*) gebildet wird. In dieser Weise verhalten sich z. B. Platinschwarz, etersäure, Chromsäure und die meisten Verbindungen edler Metalle: *r*-, *Quecksilber*salze u. a. werden daher beim Kochen mit ameisensäuregen Substanzen rasch zu Metall reducirt. — Die Salze und Ester der isensäure sind denen der Essigsäure ganz analog und vielfach von ähnn Eigenschaften.

Ameisensaures Ammonium $CHO_2.NH_4$, ein farblos krystallisirendes Salz, ist ch bemerkenswerth, dass diese an sich keineswegs giftige Verbindung beim zen geradauf in *Blausäure* und *Wasser* zersetzt wird:

$$CHO_2.NH_4 = CNH + 2H_2O.$$

Umgekehrt bildet sich ameisensaures Ammonium bei längerem Stehen der rigen Blausäure (§ 503). Wird Blausäure (oder Cyankalium) mit übersiger Kalilauge gekocht, so entsteht — unter *Ammoniak*entwickelung — ameisens Kalium.

Ameisensaures Blei $(CHO_2)_2Pb$ krystallisirt in schwerlöslichen glänzenden ien und wird durch Auflösen von Bleioxyd in warmer, verdünnter Ameisenerhalten.

Ameisensäure-Aethyläther $CHO_2.C_2H_5$ (isomer mit *Essigsäure-Methyläther* und *Propionsäure*, § 899 u. ff.) wird durch Destillation von ameisensaurem Natrium Weingeist und Schwefelsäure gewonnen und seines charakteristischen Geruchs r bei der Fabrikation von künstlichem Rum verwendet („Rumessenz").

Propionsäure $C_3H_6O_2$ ist in der Natur wenig verbreitet, entsteht aber selten bei Gährungs- und Oxydationsprocessen und entspricht nach ischaften und Verbindungen fast durchaus der Essigsäure.

976. ***Buttersäure*** $C_4H_8O_2$. Von den 2 Isomeren, welche der Structurlehre ge möglich sind,*) ist am bekanntesten die sogen. *normale* oder *Gährungs-säure*. In Verbindung mit einem später zu betrachtenden Alkohol-al (*Glyceryl*) bildet sie einen regelmässigen Bestandtheil des Butters; der üble Geruch der „ranzigen" Butter rührt von durch allmählige tzung frei werdender Buttersäure her. Ferner finden sich Buttersäure Verbindungen derselben im Johannisbrot (Ceratonia siliqua) und in Samen einiger Umbelliferen. — Ihre Entstehung bei Gährungs- und

*) Man vergl. § 928 u. ff. — Ausserdem ist die Buttersäure isomer mit *Essig-Aethyläther*, § 974.

ähnlichen Zersetzungsprocessen ist eine sehr allgemeine: sie ist z. B. im Sauerkraut, in den sauren Gurken und in eingesäuerten Futtermitteln (Rübenpresslingen u. a.) enthalten und bildet sich hier besonders reichlich bei zu langer Dauer der Gährung (durch Veränderung anfangs entstandener *Milchsäure*, s. d.). — Auch in thierischen Secreten, dem Schweisse zumal, ist Buttersäure ein gewöhnlicher Bestandtheil.

Um Buttersäure darzustellen, lässt man am besten Zuckerlösung (von gewöhnlichem *Rohrzucker* oder auch Milchzucker) mit faulendem Käse vergähren. Man fügt *kohlensaures Calcium* (gestossene Kreide) hinzu, um die freie Säure, welche den Verlauf der Gährung beeinträchtigen würde, in dem Mass ihrer Bildung zu neutralisiren. Unter dem Einfluss eines aus dem Käse sich entwickelnden Ferments bildet sich durch Zersetzung des Zuckers zunächst *Milchsäure*, demzufolge die Masse bald zu einem dicken Brei von milchsaurem Calcium gesteht. Nach einiger Zeit aber wird sie wieder dünnflüssig, indem unter massenhafter Entwicklung von *Kohlensäure* und *Wasserstoffgas* die Milchsäure in *Buttersäure* (resp. das schwerlösliche milchsaure in leichtlösliches buttersaures Calcium) umgewandelt wird:

$$\underset{\text{Milchsäure}}{2\,C_3H_6O_3} = \underset{\text{Buttersäure}}{C_4H_8O_2} + \underset{\text{Kohlendioxyd}}{2\,CO_2} + \underset{\text{Wasserstoff}}{4\,H}$$

Aus dem Calciumsalz erzeugt man zweckmässig (durch Umsetzung mit Soda) erst buttersaures Natrium, welches besser krystallisirt. — Wird eine Lösung dieses Salzes mit Schwefelsäure vermischt, so scheidet sich über der Lösung des entstandenen Sulfats freie Buttersäure als ölige Schicht ab, die man durch Destillation leicht vollkommen reinigt.

Wie Essigsäure aus Weingeist, oder Ameisensäure aus Holzgeist, so kann man die Buttersäure auch aus dem (ihr im Kohlenstoffgehalt correspondirenden) *Butylalkohol* darstellen, wenn man denselben mit passenden Oxydationsmitteln behandelt.

Eigenschaften: Die Buttersäure ist eine farblose, ölartige Flüssigkeit [redacted]

Delphinthran fertig enthalten, oder bildet sich wenigstens bei der Destil-n dieser Stoffe mit Wasser. Aehnlich den vorigen entsteht sie bei cherlei Gährungs- und Fäulnissprocessen, reichlich z. B. in faulendem e. — Die beste Art ihrer Darstellung besteht jedoch darin, dass man *ylalkohol* (aus Fuselöl) mit oxydirenden Gemischen (chromsaurem Kalium Schwefelsäure) längere Zeit erwärmt und sodann destillirt.

Durch Sättigen des Destillats mit Soda gewinnt man valeriansaures Natrium durch Zusatz von Schwefelsäure daraus die freie Valeriansäure, die sich nach der Buttersäure als ölige Schicht abscheidet. — Die Valeriansäure hat das . Gew. 0,947, siedet bei 175° und erfordert 30 Th. Wasser zur Lösung. Ihr uch ist stechend sauer, zugleich an Käse erinnernd. — Ihre Salze und Aether-n sind denen der Buttersäure sehr ähnlich.

Capronsäure $C_6H_{12}O_2$ findet sich in geringer Menge in der Butter, im Cocosöl erzeugt sich bei vielen Oxydations- und Fäulnissprocessen, hauptsächlich aus t- und Eiweisssubstanzen. Von der sehr ähnlichen Valeriansäure unterscheidet sich durch höheren Siedepunkt und noch geringere Löslichkeit in Wasser.

Oenanthylsäure $C_7H_{14}O_2$ bildet sich u. a., wenn Wachs, Ricinusöl und gewisse ere Fettarten mittelst Salpetersäure oxydirt werden, ist eine stark saure Flüssig- und siedet erst über 200°. — Der sogen. „*Oenanthäther*", welcher den charak-tischen Geruch des Weins (nicht das einzelnen Weinsorten eigene „Bouquet") ngt, und Hauptbestandtheil des bei der Destillation von Wein oder Weinhefe ergebenden Drusenöls (Weinöls, Cognacöls) ist, gehört nicht der Oenanthyl-e an, sondern ist ein Gemenge der Aethyläther von *Caprylsäure*, *Caprinsäure* wahrscheinlich noch anderen Säuren.

Caprylsäure $C_8H_{16}O_2$ und *Caprinsäure* $C_{10}H_{20}O_2$ entstehen unter ähnlichen Be-ungen wie Capronsäure und sind gewöhnliche Begleiter derselben, so z. B. kleiner Menge) in der Butter. Sie sind von widerlichem Geruch, in Wasser unlöslich, sieden sehr hoch und erstarren schon über 0° zu krystallinischen sen. — Aehnlich verhält sich die zwischenliegende *Pelargonsäure* $C_9H_{18}O_2$, die n Blättern von Pelargonium roseum fertig gebildet enthalten ist.

977. **Eigentliche Fettsäuren.** Die bisher betrachteten werden flüchtige tsäuren genannt, weil sie (wenigstens bei vorsichtigem Erhitzen) ohne etzung verdampfen. Die nun folgenden, kohlenstoffreicheren Glieder, he bei gewöhnlicher Temperatur fest, krystallinisch und in Wasser ganz slich sind, lassen sich nicht als solche verflüchtigen, sondern zerfallen Erhitzen mehr oder minder vollständig, unter Entwicklung entzündlicher, stark leuchtender Flamme verbrennender Gase. (Im luftleeren Raum, mittelst eines Stromes von überhitztem Wasserdampf können auch diese stanzen z. Th. unzersetzt destillirt werden.) Ihr Schmelzpunkt liegt unter und steigt mit dem Gehalt an Kohlenstoff. — Da (esterartige) Ver-dungen derselben die wesentlichsten Bestandtheile der Fette ausmachen, bezeichnet man sie als „eigentliche Fettsäuren".

In den gewöhnlichen Fetten des Pflanzen- und Thierreichs: den fetten n, Talg, Schmalz u. s. w. findet man regelmässig *Palmitinsäure*, *Stearin-re* und ausserdem (die nicht zu gegenwärtiger Reihe gehörige) *Oelsäure*. diese Säuren sind daselbst gebunden an „*Glyceryl*", d. i. das Radical r später zu betrachtenden Alkoholart, die man *Glycerin* genannt hat. — misch betrachtet sind daher die Fette nichts anderes, als „zusammen-etzte Aether" („Ester") oder richtiger gesagt: Gemische derartiger bindungen.

Gegen die Hydroxyde der Alkalimetalle zeigen die Fette das allgemeine halten der Ester (s. bei *Essigäther*, § 974): sie geben „fettsaure Alkali-

salze" und das Hydroxyd ihres Alkoholradicals d. i. „Glycerylalkoh
Glycerin. — Die durch Kochen der Fette mit ätzenden Alkalien erha
fettsauren Salze heissen im gewöhnlichem Leben **Seifen**; der Vorgang
Entstehung wird die „Verseifung" der Fette genannt und soll später
betrachtet werden.

978. Versetzt man eine Seifenlösung mit einer stärkeren Säure,
mit *Schwefelsäure*, so bildet sich schwefelsaures Alkali, und die freien
säuren werden unlöslich ausgeschieden. Bei Abkühlung des flüssigen
säuregemenges nehmen Stearin- und Palmitinsäure krystallinische Fo
die meist auch vorhandene Oelsäure verbleibt in dem flüssigen Anthe
wird durch Auspressen entfernt. — Die weitere Trennung jener ei
sehr ähnlichen festen Verbindungen (*Stearin-* und *Palmitinsäure*) läss
entweder durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol, oder besser
sogen. „partielle Fällung" erreichen; letztere gründet sich auf die etwa
schieden starke Neigung der Säuren, Salze zu bilden und zugleich a
Unlöslichkeit gewisser Salze der Fettsäuren.

Versetzt man z. B. eine *Stearinsäure* und *Palmitinsäure* enthaltende (alkoh
Lösung mit *essigsaurem Magnesium* in unzureichender Menge, so wird zu
nur stearinsaures Magnesium gefällt; die davon getrennte Flüssigkeit g
abermaligen Zusatz von essigsaurem Magnesium ein Gemenge von stearin
und palmitinsaurem Salz, und der aus den letzten Antheilen erhaltene Niede
besteht nur aus palmitinsaurem Magnesium. Durch Zersetzung des erst
dritten Niederschlags mittelst *Schwefelsäure* gewinnt man daraus die betre
Fettsäuren im reinen Zustand. (Die mittlere Fällung ergibt ein Gemen
beiden, das man von neuem wie vorher behandelt, bis eine genügende Tr
erzielt ist.) — Entsprechende Methoden dienen auch bei den übrigen Fet
und überhaupt sehr allgemein, wo es sich um Trennung einander sehr äh
Stoffe handelt.

Stearinsäure $C_{18}H_{36}O_2$ findet sich vorwiegend in den Talgarte
überhaupt in den consistenteren Fetten. Man stellt sie gewöhnli
Talgseife dar, welche fast nur aus stearinsaurem und palmitinsaurem N

[redacted]

weit consistenter (harte oder Natronseifen). Die Salze mit alkalischen ı*) und die fast sämmtlicher Schwermetalle sind in Wasser unlöslich. — *Bleioxyd* ist im Stande, bei längerem Kochen mit Wasser die Fette zu fen unter Bildung von „fettsaurem Blei". Die so erhaltenen, unlöslichen ifen sind in der Wärme leicht schmelzbar und führen den Namen ter. — Von den zusammengesetzten Aethern unserer Säuren sind die em Alkoholradical *Glyceryl* am wichtigsten; sie werden als Glyceride hnet, bilden, wie schon erwähnt, die wesentlichen Bestandtheile der en Fette und sollen (wie auch die Seifen) späterhin näher betrachtet n.

largarinsäure $C_{17}H_{34}O_2$ ist den vorigen sehr ähnlich und bis jetzt nur künst-argestellt worden. Was man früher mit diesem Namen belegte, erwies sich n Gemenge von Palmitin- und Stearinsäure.

aurinsäure $C_{12}H_{24}O_2$ findet sich in den Früchten des Lorbeerbaums und cosöl; — *Myristinsäure* $C_{14}H_{28}O_2$ in der sogen. Muskatbutter (Fett der Samen Iyristica moschata), aber auch in der gewöhnlichen Butter und anderen chen Fetten, z. B. (sammt den vorigen) im Wallrath.

rachinsäure $C_{20}H_{40}O_2$ ist im Erdnussöl (Arachis hypogaea); *Behensäure* $_{}O_2$ im Fett der Nüsse von „Moringa nux Behen"; *Hyänasäure* $C_{25}H_{50}O_2$ in Secret der Hyäne und zuweilen im Wollfett („Fettschweiss") der Schafe ten.

erotinsäure $C_{27}H_{54}O_2$ findet sich frei im Bienenwachs (dem in Alkohol hen Theile desselben); als *Cerotinsäure-Ceryläther* $C_{27}H_{53}O_2.C_{27}H_{55}$ im sogen. sischen Wachs. Letzteres, ein durch den Stich einer Schildlaus veran-Pflanzenprodukt, gibt beim Kochen mit Kalilauge cerotinsaures Kalium *rylalkohol* (§ 957).

elissinsäure $C_{30}H_{60}O_2$ scheint fertig gebildet nicht vorzukommen. Man ge-sie durch Oxydation des *Myricylalkohols* (§ 957); — diesen aber, indem man *nsäure-Myricyläther* (den in Alkohol unlöslichen Antheil des Bienen-es) durch Kalilauge verseift. — Cerotinsäure und Melissinsäure sind ein-sehr ähnliche farblose, schmelzbare, krystallinische Massen.

d) Anderweitige Verbindungen der Säureradicale.

79. Bei Reactionen der Fettsäuren bleibt $C_nH_{2n}O_2$ minus OH, in Rest $C_nH_{2n-1}O$ meist erhalten. Betrachten wir diesen Rest s Radical der Säure, so sind die Säuren selbst gleichbedeutend mit oxylverbindungen (Hydroxyden) der Säureradicale". — Nennen wir las Radical der Essigsäure „*Acetyl*" (von Acetum. Essig) so ist

$$\underset{\textit{Essigsäure}}{C_2H_4O_2} = \underset{\textit{Acetylhydroxyd.}}{C_2H_3O.OH}$$

ie Säureradicale stehen demnach zu den Alkoholradicalen in der näm-Beziehung wie die Säuren zu den Alkoholen, d. h. erstere enthalten niger und O mehr, als letztere, und man kann annehmen. dass bei der ıg einer Säure aus einem Alkohol einfach das Alkoholradical (durch tion) in ein Säureradical übergeht:

Aethylalkohol $C_2H_6O = C_2H_5.OH$ (d. i. *Aethylhydroxyd*)

Essigsäure $C_2H_4O_2 = C_2H_3O.OH$ (d. i. *Acetylhydroxyd*).

Die Bildung unlöslicher Kalk- und Magnesiaseifen ist Grund, wesshalb " Wasser zum Waschen nicht taugt.

Dass bei gewissen Vorgängen auch der *Kohlenstoff*gehalt der Säure i spaltet, oder m. a. W. das Säureradical selbst Zersetzung erfährt, ward ben mehrfach erwähnt. (Vergl. die Bildung von *Sumpfgas* aus *essigsauren* Salz § 908). Die Structurlehre nimmt daher an, dass unsere „Säureradicale" sel gleichsam aus engeren Radicalen zusammengesetzt seien. Wir verweisen in die Hinsicht auf die Erörterungen des § 925, welche zugleich die zwischen Säu und Alkoholen stattfindenden Beziehungen deutlicher darlegen. — Für un gegenwärtigen Betrachtungen bietet es den Vorzug der Einfachheit und kürz Schreibweise, wenn wir die vorhin erwähnten (sauerstoffhaltigen) Reste als Radi der Säuren gelten lassen.

Aehnlich wie wir eine Reihe den Alkoholen nahe stehender Substa (Aether, Ester, Amine etc.) als Verbindungen der Alkoholradicale zu der vermochten, so gestaltet sich auch die Zusammengehörigkeit der zahlrei Säureabkömmlinge sehr anschaulich, wenn man sie als „Verbindu der Säureradicale" auffasst. — Während viele Derivate der Säuren das Sä radical ganz unverändert aufweisen, müssen wir in anderen ein substitui Säureradical annehmen, d. i. ein solches, dessen Wasserstoffatome sämm oder zum Theil durch anderweitige Atome resp. Atomgruppen ersetzt Wir betrachten zunächst die

Derivate der Säuren mit unverändertem Radical.

Als solche sind z. B. die schon besprochenen Salze und Este Säuren aufzufassen: Die Salze enthalten an Stelle des (basischen) Wa stoffs ein Metall, die Ester ein Alkoholradical. (Letztere können begre auch umgekehrt als „Alkohole" gelten, die an Stelle von Wasserstof Säureradical aufweisen.) — Von fernerweiten Verbindungen der Säurerad erwähnen wir:

(1) Oxyde der Säureradicale:

980. Säureanhydride. Sie verhalten sich zu den Säuren, wie (einfachen) Aether zu den Alkoholen, und bilden sich, wenn aus je 2 S molecülen die Elemente eines Molecüls *Wasser* austreten:

[redacted]

demnach das Salz im Ueberschuss vorhanden, so hat der Vorgang [2] die etzung nach [1] zur unmittelbaren Folge.

Essigsäureanhydrid $(C_2H_3O)_2O$ (*Acetyloxyd*), durch Destillation von knem essigsauren Natrium mit Acetylchlorid oder Phosphoroxychlorid in ;er Weise zu erhalten, ist eine leicht bewegliche Flüssigkeit, die bei 138° iet, ähnlich wie Essigsäure riecht, ohne jedoch Lackmus zu röthen. In sser sinkt sie zunächst unter, und erst nach einiger Zeit tritt Vermischung l Bildung von Essigsäure ein. — Man kennt auch ein

Acetylhyperoxyd $(C_2H_3O)_2O_2$ (durch Behandlung der vorigen Verbindung mit *ymhyperoxyd* darstellbar), das sehr leicht zersetzlich ist und beim Erwärmen lich wie Chorstickstoff explodirt.

Ameisensäureanhydrid $(CHO)_2O$ ist nicht darstellbar, da die Verbindung als-d in *Wasser* und *Kohlenoxyd* zerfällt (vergl. § 975[d]). — Die Anhydride der igen Fettsäuren erinnern im allgemeinen an das der Essigsäure.

Anmerkung: Wie von den Alkohol-, so kennt man auch von den Säure-icalen den Sauerstoffverbindungen analoge **Sulfide** und Hydrosulfide; letztere den „Thiosäuren", erstere „Thioanhydride" genannt. Beispiel:

$C_2H_3O.OH$	$(C_2H_3O)_2O$
Essigsäure	*Essigsäureanhydrid*
$C_2H_3O.SH$	$(C_2H_3O)_2S$
Thioessigsäure	*Thioessigsäureanhydrid.*

(2) Haloïdverbindungen der Säureradicale.

981. ***Acetylchlorid*** $C_2H_3O.Cl$ bildet sich, wenn man *Phosphoroxychlorid* *essigsaurem Natrium* erwärmt (wobei jedoch letzteres nicht vorwalten darf, leichung [2] des vorigen Paragraphen). Es ist eine farblose, an der rauchende Flüssigkeit von 1,13 spec. Gew., die bei 55° siedet, stechend it und sich mit Wasser unter starker Erhitzung in *Essigsäure* und *Salz-e* umsetzt:

$$C_2H_3O.Cl + H_2O = HCl + C_2H_3O.OH.$$

In ähnlicher Weise bilden und verhalten sich die Chloride der übrigen Säure-ale, sowie auch deren Bromide und Jodide. — Von dem Radical der isensäure sind keine derartigen Verbindungen bekannt.

(3) Ammoniakartige Verbindungen der Säureradicale:

982. Säureamide. Wie von den Alkohol-, so kennt man auch von den eradicalen stickstoffhaltige Verbindungen, welche nach dem Typus des ioniaks zusammengesetzt und gewisser Eigenschaften des Ammoniaks iaftig sind. Man nennt sie (zum Unterschied von den „Aminen" der hole. § 964) Säureamide oder kurzweg Amide und unterscheidet iter in ganz entsprechender Weise primäre, secundäre und tertiäre e. Beispiele:

$$N\begin{cases}H\\H\\H\end{cases}\qquad N\begin{cases}C_2H_3O\\H\\H\end{cases}\qquad N\begin{cases}C_2H_3O\\C_2H_3O\\H\end{cases}\qquad N\begin{cases}C_2H_3O\\C_2H_3O\\C_2H_3O\end{cases}$$

Ammoniak — *Acetamid* — *Diacetamid* — *Triacetamid.*

hre ammoniakähnliche Constitution einerseits, die Anwesenheit eines e radicals andererseits ertheilt diesen Verbindungen einen eigenthüm-

lichen Doppelcharakter, demzufolge sie sich Säuren gegenüber als schw Basen, Basen gegenüber als schwache Säuren verhalten. Ganz wie die A vermögen sie sich mit Säuren direct zu salzartigen Verbindungen zu einigen, sodann aber können sie ihrerseits an Stelle von Wasserstof Metall oder auch ein Alkoholradical aufnehmen. Die Verbindungen letz Art, welche den Charakter von Amiden und Aminen in sich verein werden „gemischte Amide" genannt; Beispiel: *Aethylacetamid* $N\begin{cases}C_2H_3O\\C_2H_5\\H\end{cases}$.

Acetamid $NH_2(C_2H_3O)$, das primäre Amid des Essigsäureradicals, steht, wenn man essigsaures Ammonium (oder ein Gemenge von essigsa Natrium und Salmiak) der trocknen Destillation unterwirft:

$$\underset{\textit{Essigsaures Ammonium}}{C_2H_3O.O.NH_4} = \underset{\textit{Acetamid}}{NH_2(C_2H_3O)} + \underset{\textit{Wasser.}}{H_2O}$$

Es bildet weisse Krystallnadeln, die beim Erwärmen schmelzen und setzt sublimiren. Beim Kochen mit starken Säuren, wie mit Alkalien zerfä in *Essigsäure* und *Ammoniak*. — Die zahlreichen primären, secundären etc. der übrigen Säureradicale sind hier nicht näher namhaft zu machen.

Derivate mit substituirtem Säureradical.

983. Indem der Wasserstoff der Fettsäureradicale ganz oder thei vertretbar ist durch die Elemente Chlor, Brom, Jod, oder auch durch gruppen, können aus den vorerwähnten Verbindungen zahlreiche Substitu produkte hervorgehen. Sie zeigen (wie dies bei wahren Substitution Regel, § 906) im allgemeinen noch den Charakter der Muttersubst Insbesondere gilt dies von den Halogensubstitutionen. — Was die Vert des Wasserstoffs durch Atomgruppen anlangt, so bieten für uns Int nur die sogen. Amidoderivate, d. h. Verbindungen in denen wir an eines oder mehrerer Wasserstoffatome die Atomgruppe NH_2 („*Amidogr*

[redacted]

ht schmelzende Krystalle, gewöhnlich erhält man sie indess als stechend hende Flüssigkeiten, die ihrer heftig ätzenden Wirkung halber zuweilen urgische Anwendung finden. — Aehnliches gilt von den Brom- und Jodstitutionen der Essigsäure.

984. Amidosäuren entstehen, wenn in das Radical einer Säure an :e von Wasserstoff die Amidogruppe NH_2 eintritt. Es kann dies z. B. icht werden, indem man eine halogen-substituirte Säure mit Ammoniak trmt:

$$\underset{\textit{Chloressigsäure}}{C_2H_2ClO.OH} + \underset{\textit{Ammoniak}}{NH_3} = \underset{\textit{Amidoessigsäure}}{C_2H_2(NH_2)O.OH} + \underset{\textit{Chlorwasserstoff.}}{HCl}$$

Amidosäuren vermögen als schwache Säuren mit Basen Salze zu bilden. darin enthaltene Ammoniakrest (NH_2) verleiht ihnen aber zugleich die ›nschaft schwacher Basen, derzufolge sie auch mit Säuren salzartige Verlungen eingehen. — Einige der betreffenden Substanzen bilden sich sehr mein bei Zersetzungsvorgängen complicirterer Stickstoffverbindungen des nzen- und Thierreichs (z. B. aus *Leim*, *Eiweiss* etc.). — Es gehören hierher

Amidoessigsäure $C_2H_5NO_2 = C_2H_2(NH_2)O.OH$ (*Glycocoll*, *Leimsüss*). let sich, wenn gewisse thierische Substanzen, namentlich *Hippursäure* (s. d.) r auch *Leim* u. s. w. mit starken Säuren oder Alkalien längere Zeit erhitzt den. Das Glycocoll krystallisirt in farblosen Säulen, ist in Wasser leicht ich, besitzt einen süssen Geschmack (daher „Leimsüss") und wird bei kem Erhitzen zersetzt.

Die neutral reagirende Lösung vermag gleichwohl gewisse Metalloxyde aufsen und erzeugt z. B. mit Kupferoxyd das in tiefblauen Prismen krystallide *amidoessigsaure Kupfer*; mit Salpetersäure entstehen farblose Krystalle von tersaurem Glycocoll.

Amidopropionsäure oder Alanin ist der vorigen Verbindung ganz analog zumengesetzt und von ähnlichen Eigenschaften.

Amidocapronsäure $C_6H_{13}NO_2 = C_6H_{10}(NH_2)O.OH$, bekannter unter dem len *Leucin*, ist ein häufiges Produkt der Fäulniss eiweissartiger und verdter Substanzen, bildet sich aber in kleinen Mengen auch im Körper lebender re und Pflanzen (beispielsweise in manchen keimenden Samen). Ward zuerst ulendem Käse entdeckt und daher auch „Käseoxyd" benannt. Man kann es er oben angedeuteten Weise künstlich erhalten, bequemer jedoch durch an›ndes Kochen von Eiweissstoffen, Leim, Hornsubstanz u. dergl. mit mässig ünnter Schwefelsäure. Das Leucin bildet glänzend weisse, weich und fettig fühlende Krystallschuppen, ist in Wasser ziemlich leicht löslich und kann bei ichtigem Erhitzen unzersetzt sublimirt werden. Gegen Säuren und Basen ält es sich ähnlich dem Glycocoll.

985. Anmerkung. Man hüte sich, die Amidosäuren mit den Säurelen (§ 982) oder gar mit den Aminen (§ 964) zu verwechseln. Erstere zen die Constitution von wirklichen Säuren und neben schwach basischen vorwiegend saure Eigenschaften; Amide und Amine dagegen besitzen Typus des Ammoniaks und damit vorwiegend (letztere ausschliesslich) sche Eigenschaften. — Alle drei Verbindungsklassen, die man als dartige Substanzen" zusammenfassen kann, zeigen übrigens ein gemeins und interessantes Verhalten gegen *salpetrige Säure*. Wie sich nämlich ioniak mit salpetriger Säure (oder was dasselbe besagt: salpetrigsaures onium § 635) in der Wärme umsetzt in Wasser und freien Stickstoff:

$$\underset{\textit{Ammoniak}}{NH_3} + \underset{\textit{salpetrige Säure}}{NO_2H} = \underset{\textit{Wasser}}{2H_2O} + \underset{\textit{Stickstoff}}{2N}$$

so ähnlich auch bei diesen mehr oder minder dem Ammoniak nahestehen Verbindungen, wenn man sie mit salpetriger Säure behandelt. Natürlich e stehen dabei ausser freiem Stickstoff und Wasser zugleich noch anderwei Produkte: nämlich Alkohole, bezw. Säuren, wie folgende Beispiele zeig

$$\underset{\textit{Aethylamin}}{NH_2(C_2H_5)} + \underset{\textit{salpetrige Säure}}{NO_2H} = \underset{\textit{Aethylalkohol}}{C_2H_5.OH} + \underset{\textit{Wasser}}{H_2O} + \underset{\textit{Stickstoff.}}{2N}$$

$$\underset{\textit{Acetamid}}{NH_2(C_2H_3O)} + \underset{\textit{salpetrige Säure}}{NO_2H} = \underset{\textit{Essigsäure}}{C_2H_3O.OH} + \underset{\textit{Wasser}}{H_2O} + \underset{\textit{Stickstoff.}}{2N}$$

Die Amidosäuren geben unter diesen Verhältnissen eigenthümliche 2 atom Säuren, die wir erst später betrachten können. — Das erwähnte Verhalten ge salpetrige Säure ist in sofern von Wichtigkeit, als man sich dadurch von Gegenwart amidartiger Substanzen leicht überzeugen kann.

e) Aldehyde.

986. Aldehyde nennt man eine Klasse chemischer Verbindungen, zwischen Alkoholen und Säuren gewissermassen die Mitte halten. Aldehyde der Fettsäurenreihe sind nach der allgemeinen For $C_nH_{2n}O$ zusammengesetzt und unterscheiden sich demnach von den Al holen durch einen Mindergehalt von H_2, von den Säuren durch den Min gehalt O. — Beispiel:

C_2H_6O	C_2H_4O	$C_2H_4O_2$
Aethylalkohol	*Acetaldehyd*	*Essigsäure.*

Daraus ist ersichtlich, dass Aldehyde entstehen werden, wenn man Alkoholen 2 Atome Wasserstoff entzieht, und dies ist in der That der wöhnliche Weg ihrer Darstellung. Bei gemässigter Einwirkung Oxydationsmitteln auf Alkohole werden zunächst noch nicht Säuren gebil sondern 2 Wasserstoffatome des Alkohols (in Form von *Wasser*) hinweg nommen, so dass Aldehyde erübrigen (Vergl. auch § 970).

Davon ist auch der Name hergeleitet: das Wort „Aldehyd" (= Alk dehydrogenisatus) bedeutet einen des Wasserstoffs (theilweise) beraubten Alkoh

[redacted]

Die Aldehyde sind meistens farblose, mehr oder minder flüchtige und stark riechende Flüssigkeiten. Sie besitzen eine eigenthümliche Fähigkeit, mit *Ammoniak*, gleich wie mit den sauren *schwefligsauren* Alkalien direct Verbindungen einzugehen, welche fest, krystallinisch und verhältnissmässig beständig sind. — Am bekanntesten ist der

Essigsäurealdehyd, Acetaldehyd C_2H_4O. Er bildet sich stets bei unvollkommener Oxydation des Aethylalkohols. Nähert man dem Docht einer eben ausgeblasenen Weingeistlampe eine glühende Platindrahtspirale, so fährt der Draht fort zu glühen, und es erzeugt sich in Folge der Oxydation des Alkoholdampfs ein eigenthümlich scharfer Geruch, der von Aldehyd herrührt. (§ 848). Eben diesen Geruch beobachtet man, wenn in den Essigbildern der Essigfabriken die Luft nicht genügenden Zutritt hat. — Zur Darstellung der Verbindung erhitzt man am besten *Weingeist* mit einem Gemisch aus verdünnter *Schwefelsäure* und *Braunstein* (oder chromsaurem Kalium) und fängt das Destillat unter guter Abkühlung auf.

Dasselbe ist noch nicht reiner Aldehyd, sondern enthält Wasser, Essigsäure, sowie unveränderten Alkohol. Zur Reinigung stellt man durch Einleiten von Ammoniakgas erst *Aldehydammoniak* $C_2H_4O.NH_3$ dar, welche Verbindung leicht krystallisirt und, nachher mit Schwefelsäure destillirt, reinen Aldehyd liefert.

Der Aldehyd ist eine leicht bewegliche Flüssigkeit von 0,80 spec. Gew., die schon bei 20° siedet. Der Geruch ist eigenthümlich ätherisch, zugleich aber stechend und zu Thränen reizend. An der Luft wird der Aldehyd bald sauer, indem er allmählig in *Essigsäure* übergeht. Noch rascher bewirken dies oxydirende Mittel. Gewisse Metallverbindungen werden durch Aldehyd zu Metall reducirt, aus *Silber*salzen z. B. scheidet sich dasselbe hierbei als glänzender Spiegel ab (§ 834).

987. Der *Wasserstoff* der Aldehyde ist durch Halogene oder Radicale substituirbar. Durch Behandlung mit *Chlor* z. B. lassen sich daraus Mono-, Di- und Trichloraldehyde gewinnen. — Von den betreffenden Derivaten des Essigsäurealdehyds ist der

Trichloraldehyd C_2HCl_3O am meisten bekannt unter dem Namen *Chloral*. Man erhält diese Verbindung am leichtesten, indem man absoluten (Aethyl-) Alkohol mit Chlorgas sättigt und nachher unter Zusatz von Schwefelsäure destillirt. Es ist eine ölartige, scharf riechende Flüssigkeit, die mit *Wasser* eine in farblosen Prismen krystallisirende Verbindung eingeht. Sowohl dies *Chloralhydrat* $C_2HCl_3O + H_2O$, wie das Chloral selbst finden medicinische Anwendung, da sie schlaferregend wirken und, ähnlich wie Chloroform, Empfindungslosigkeit verursachen.

Wird 1 Wasserstoffatom der Aldehyde durch ein (um C ärmeres) Alkoholradical ersetzt, so entstehen die sogen. **Ketone**, die sich in den meisten Beziehungen den Aldehyden noch ähnlich verhalten (z. B. mit Ammoniak und mit sauren schwefligsauren Salzen krystallinische Verbindungen eingehen). Dahin gehört u. a.:

Aceton C_3H_6O (als *„Methylaldehyd"* $C_2H_3(CH_3)O$ zu betrachten), eine farblose, ätherartig riechende Flüssigkeit von 0,814 spec. Gew. und 58° Siedetemperatur. Man erhält diese Substanz am leichtesten, wenn man essigsaure Salze im trocknen Zustand erhitzt, sie bildet sich übrigens sehr allgemein bei der trocknen Destillation organischer Stoffe und ist z. B. im rohen Holzgeist enthalten.

2. Gruppe des Aethylen.

Kohlenwasserstoffe der Aethylenreihe.

988. Es gehören hierher

Aethylen	C_2H_4	*Amylen*	C_5H_{10}
Propylen	C_3H_6	*Hexylen*	C_6H_{12}
Butylen	C_4H_8	*Heptylen*	C_7H_{14}

und einige andere, weniger bekannte. Die Kohlenwasserstoffe dieser : unterscheiden sich demnach von den Homologen des Sumpfgases durcl Mindergehalt H_2. Im Gegensatz zu diesen letzteren lassen sich die Kc wasserstoffe der Aethylenreihe mit gewissen Elementen, insbesondere 2 Atom *Chlor*, *Brom* u. s. w. direct vereinigen, verhalten sich mithi ungesättigte Verbindungen.

Will man sie als gesättigt betrachten, so muss man darin eine ander gegenseitiger Bindung der Kohlenstoffatome und — beim Hinzutritt von Chlor (einen Wechsel der Bindungsart annehmen (vergl. § 923). Für diese A scheint allerdings der Umstand zu sprechen, dass das Anfangsglied „*Methylen*" d. i. eine zweifellos ungesättigte Verbindung des einfachen Kohlenstoffatoms, nicht hat dargestellt werden können. — Die bekannteste der hierher gehö Verbindungen:

Aethylen C_2H_4 (*ölbildendes Gas, schweres Kohlenwasserstoffgas,* i ist bereits im anorganischen Theile besprochen worden (§ 474). Wi selbst angegeben, gewinnt man dies Gas am bequemsten durch Erhitze Weingeist mit überschüssiger Schwefelsäure (vergl. auch § 959).

In der Kälte oder bei mässiger Wärme wird Aethylen von concen Schwefelsäure reichlich absorbirt, unter Bildung von *Aethylschwefelsäure*:

$$SO_4H_2 + C_2H_4 = SO_4.C_2H_5.H$$

Wird diese Flüssigkeit mit *Wasser* erhitzt, so erhält man *Schwefelsäur Aethylalkohol*; es ist dies eine interessante synthetische Bildungsweise des geists (§ 953).

Aethylengas und Chlor vereinigen sich unter dem Einfluss des l

[redacted]

989. Von der Aethylenreihe zugehörigen **Alkoholen** ist bis jetzt nur r bekannt, und zwar der von dem Propylen (= *Allylwasserstoff* s. o.) sich ›itende

Allylalkohol C_3H_6O (= $C_3H_5.OH$, d. i. *Allylhydroxyd*). Man erhält ihn einfachsten durch Erhitzen eines Gemenges von *Glycerin* und *Oxalsäure*. rst destillirt Ameisensäure über (§ 975 c); bei gesteigerter Hitze nimmt r auch das Glycerin an der Zersetzung Theil, was die Bildung von Allylohol zur Folge hat. Er ist eine farblose, bei 96° siedende Flüssigkeit ı stechendem Geruch und 0,858 spec. Gew.

990. Von sonstigen Verbindungen des Radicales **Allyl** sind beispielsweise nennen:

Allyloxyd oder ***Allyläther*** $(C_3H_5)_2O$, siedet bei 82° und entspricht dem gewöhnen Aether.

Allylsulfid oder ***Schwefelallyl*** $(C_3H_5)_2S$ (Knoblauchöl, s. u.)

Allylhydrosulfid oder ***Allylmercaptan*** $C_3H_5.SH$ (vergl. § 960).

Allylchlorid C_3H_5Cl, ***Allyljodid*** C_3H_5J (s. unten).

Essigsäure-Allyläther $C_2H_3O_2.C_3H_5$, stechend riechende Flüssigkeit, bei 99° md.

Allylamin $NH_2.C_3H_5$, entsprechend dem Methylamin (§ 964), jedoch erst bei siedend. — Als gewöhnlicher Ausgangspunkt der Allylverbindungen dient das

Allyljodid C_3H_5J, eine unangenehm lauchartig riechende, bei 101° siele Flüssigkeit von 1,789 spec. Gew., die man am zweckmässigsten durch tzen von *Glycerin* mit *Jodphosphor* darstellt. — Wird Allyljodid mit umsulfid destillirt, so entstehen Jodkalium und

Allylsulfid $(C_3H_5)_2S$. Diese Verbindung, eine gelbe, ölige, höchst intensiv iende Flüssigkeit, findet sich im Pflanzenreich fertig gebildet, am reichten im Knoblauch (Allium sativum — daher dieselbe Knoblauchöl, Radical „Allyl" genannt ward); ferner auch in den gewöhnlichen Zwiebeln mehreren Cruciferenarten (Erysimum Alliaria, Lepidium ruderale, Raıus u. s. w.). Alle diese Gewächse erhalten dadurch ihren charakteristischen ch. — Eine andere interessante Allylverbindung, das

Senföl oder Rhodanallyl $CSN.C_3H_5$ = $CyS.C_3H_5$ ist als Allyläther Sulfocyansäure (§ 507) aufzufassen und durch Erwärmen von *Jodallyl* mit *cyansaurem Kalium* (Rhodankalium) auch künstlich darstellbar. Werden fsamen mit Wasser destillirt, so geht diese Verbindung als äusserst rf riechende, auf der Haut heftig Blasen ziehende Flüssigkeit über. Das öl, der wirksame Bestandtheil des Senfes, ist in den Samen nicht ig gebildet, sondern entsteht erst, in Folge der Berührung mit Wasser, einer in den Samen enthaltenen Säure (*Myronsäure*) unter dem Einfluss fermentartig wirkenden *Myrosins*. — Dem Senföl ähnliche Substanzen liefern er entsprechenden Bedingungen auch Meerrettig, Löffelkraut und einige ere Pflanzen. — Die ziemlich zahlreichen

991. Säuren der Aethylengruppe sind nach der allgemeinen Formel $H_{2n-2}O_2$ zusammengesetzt und verhalten sich daher zu den Aethylenenwasserstoffen, wie die Fettsäuren zu den Kohlenwasserstoffen der

Sumpfgasreihe (vergl. § 970). Sie können als „Hydroxyde" der Säureradi $C_n H_{2n-3} O$ angesehen werden (§ 979). — Ueber Entstehungsweise Vorkommen gilt ähnliches wie von den Fettsäuren; die höheren Glieder Reihe nehmen an der Zusammensetzung von Fetten thatsächlich Ant Es gehören hierher:

Acrylsäure	$C_3H_4O_2$	*Hypogaeasäure*	$C_{16}H_{30}O_2$
Crotonsäure	$C_4H_6O_2$	*Oelsäure*	$C_{18}H_{34}O_2$
Angelicasäure	$C_5H_8O_2$	*Döglingsäure*	$C_{19}H_{36}O_2$
Brenzterebinsäure	$C_6H_{10}O_2$	*Erucasäure*	$C_{22}H_{42}O_2$.

Acrylsäure $C_3H_4O_2$ oder $C_3H_3O.OH$. Bei vorsichtiger Oxydation *Allylalkohols* C_3H_6O bildet sich zunächst *Acroleïn* C_3H_4O, d. i. der „Aldel der Acrylsäure (s. w. u.). Acroleïn, mit Silberoxyd zusammengebracht, ox sich zu *acrylsaurem Silber*, aus dem man durch Behandlung mit Schw wasserstoff die freie Säure gewinnt. Farblose bei 140° siedende Flüssi von stark sauren Eigenschaften und essigartigem Geruch. — Mit sta Oxydationsmitteln behandelt, liefert sie Essigsäure und Kohlensäure.

Angelicasäure $C_5H_8O_2$ oder $C_5H_7O.OH$ findet sich in der Wurzel von Ang Archangelica. Das sogen. Römisch-Kamillenöl (von Anthemis nobilis) en den Butyl- und Amyläther der Säure. Diese bildet farblose, leicht schmelz bei starkem Erhitzen unzersetzt flüchtige Nadeln, die sich in kaltem W schwer lösen.

Hypogaeasäure oder ***Physetölsäure*** $C_{16}H_{30}O_2$ hat man im Erdnussöl (von Ar hypogaea) und in dem Fette des Pottwalls (Physeter macrocephalus) aufgefu Sie ist in Wasser unlöslich und gleicht in ihrem Verhalten der

Oelsäure $C_{18}H_{34}O_2$ (*Oleïnsäure*). Diese bildet (als Glycerylverbind einen Bestandtheil fast sämmtlicher Fette und findet sich am reichlic in den bei gewöhnlicher Temperatur flüssigen Fettarten: den (nicht trocl den) fetten Oelen. Bei der Verseifung derartiger Fette erhält man st saures, palmitinsaures und ölsaures Alkali, und durch Zersetzung mit Sch

[redacted]

e Oelsäure krystallinisch erstarrt, indem sie in eine isomere Verbindung, *Elaïdinsäure* genannt, übergeht. Diese ist bei gewöhnlicher Temperatur fest, det glänzende Blättchen, die erst über 40° schmelzen und sich ohne Zertzung verflüchtigen lassen.

Erucasäure oder *Brassinsäure* $C_{22}H_{42}O_2$ findet sich in dem fetten Oele der Senfnen und im Rüböl und ist der vorigen sehr ähnlich.

Das Ricinusöl enthält eine eigene *Ricinölsäure* $C_{18}H_{34}O_3$, welche zwar nicht ser Reihe angehört, aber mit Oelsäure viel Aehnlichkeit besitzt. Sie ist bei gehnlicher Temperatur flüssig, in Wasser unlöslich und gibt beim Behandeln mit petriger Säure eine isomere, feste *Ricinelaïdinsäure*. —

Leinöl, Mohnöl und andere an der Luft trocknende Oele enthalten ebens eine besondere Säure: die *Leinölsäure* $C_{16}H_{28}O_2$, von der sonst ähnlichen Oelre dadurch unterschieden, dass sie mit salpetriger Säure nicht fest wird.

---

992. Die Aldehyde der Aethylenreihe besitzen die allgemeine Formel $H_{2n-2}O$ und verhalten sich in ihrer Beziehung zu Alkoholen und ren ganz ähnlich den früher betrachteten (§ 986). Am bekanntesten der

Acrylsäurealdehyd oder das *Acroleïn* C_3H_4O. Darstellbar durch behutne Oxydation des Allylalkohols, zweckmässiger jedoch durch Erhitzen von cerin mit *saurem schwefelsaurem Kalium*. Farblose, bei 52° siedende, in sser nur wenig lösliche Flüssigkeit von furchtbar durchdringendem Geh und schon in geringster Menge zu Thränen reizend. Das Glycerin und uso die gewöhnlichen Fette (da sie das Radical des Glycerins enthalten) en übrigens auch bei starken Erhitzen für sich theilweise in Acroleïn er: daher der heftige Geruch anbrennender Fette.

Wie alle Aldehyde, wirkt Acroleïn stark ruducirend; aus Silberoxyd cht es Metall frei und geht dadurch in *Acrylsäure* (bezw. acrylsaures ber, § 991) über.

3. Gruppe des Acetylen.

993. Eine dritte Reihe von Kohlenwasserstoffen ist nach der allgemeinen rmel C_nH_{2n-2} zusammengesetzt und umfasst die folgenden Glieder:

Acetylen	C_2H_2	*Valerylen*	C_5H_8
Allylen	C_3H_4	*Hexoylen*	C_6H_{10}
Crotonylen	C_4H_6		

In diesen Verbindungen erscheint demnach der Kohlenstoff noch unvollmmener gesättigt, als in den Kohlenwasserstoffen der Aethylenreihe. Sie rmögen sich je nach Umständen mit 2 oder mit 4 Atomen *Chlor* u. s. w. ect zu vereinigen. In Berührung mit nascirendem *Wasserstoff* gehen sie ccessive in Kohlenwasserstoffe der Aethylen- und schliesslich in die r Methanreihe über.

Die Structurtheorie nimmt an, dass in diesen Substanzen zwei der vordenen Kohlenstoffatome in 3facher, die übrigen in einfacher Bindung gegenig sich fesseln. Ein Complex von 2 Kohlenstoffatomen hätte demnach noch Valenzen für Wasserstoff übrig, 3 Kohlenstoffatome erschienen durch 4 Atome sserstoff gesättigt u. s. w., wie dies aus den unter [1] aufgeführten Structurmeln ersichtlich:

	[1]		[2]
Acetylen	$H - C \equiv C - H$		
Allylen	$H - C \equiv C - C = H_3$	oder	$H_2 = C = C = C = H_2$
Crotonylen	$H_3 = C - C \equiv C - C = H_3$	oder	$H_2 = C = C(H) - C(H) = C = H_2$

Die Formeln unter [2] zeigen, dass für die höheren Glieder auch noch ein anderer Structurfall (doppelte Bindung bei 2 Paar Kohlenstoffatomen, einfache bei den übrigen) denkbar ist, und in der That scheinen von Allylen und den folgenden zweierlei Isomere zu existiren. — Der Vereinigung mit Chlor etc. muss dieser Anschauung gemäss eine Umwandlung der **mehrfachen** Bindung der Kohlenstoffatome in die **einfache** nothwendig vorausgehen. (Vergl. auch §§ 923. 988). — Wir betrachten nur das wichtigste Glied unserer Reihe, das

Acetylen C_2H_2. Dieser (einzige) direct aus den Elementen darstellbare Kohlenwasserstoff bildet sich, wenn man in einem mit Wasserstoff gefüllten Raum elektrische Funken zwischen Kohlenspitzen überspringen lässt (§ 471). Acetylen entsteht ferner, wenn die Dämpfe gewisser Kohlenstoffverbindungen (Alkohol, Aether, Aldehyd etc.) durch glühende Röhren geleitet werden, desgl. bei trockener Destillation oder unvollständiger Verbrennung vieler organischer Stoffe. Dasselbe ist dem entsprechend (in kleiner Menge) im **Leuchtgas** enthalten und bildet sich ziemlich reichlich, wenn Leuchtgas oder andere Brennstoffe bei spärlichem Luftzutritt brennen. (So beim „Zurückschlagen" der Bunsen'schen Gasbrenner; auch der unangenehme Geruch qualmender Lichtflammen rührt wenigstens theilweise von Acetylen her.)

Reines Acetylen wird am besten erhalten, indem man aus *Aethylenbromid* $C_2H_4Br_2$ (§ 988) *Bromwasserstoff* (2HBr) abspaltet, was sich durch Erhitzen mit Aetzkalilösung erreichen lässt:

$$C_2H_4Br_2 + 2KOH = 2KBr + 2H_2O + C_2H_2$$

Das Acetylen ist ein farbloses Gas von unangenehm durchdringendem Geruch und schädlicher Wirkung; es brennt mit hell leuchtender Flamme und löst sich nur wenig in Wasser.

Leitet man Acetylengas durch eine ammoniakalische Lösung von Kupferchlorür oder Chlorsilber, so bilden sich unlösliche Niederschläge von *Acetylen-Kupferoxydul* und *Acetylen-Silberoxyd*, die erhitzt oder gestossen mit Heftigkeit

[redacted]

Zweiatomige Derivate der Kohlenwasserstoffe.

994. Die hierher gehörigen Verbindungen kann man sich dadurch entstanden denken, dass an die Stelle von 2 Wasserstoffatomen des betreffenden Kohlenwasserstoffs 2 einwerthige Atomgruppen sich einfügen (vergl. § 951). Wird z. B. in den Kohlenwasserstoffen der Methanreihe 2 mal ein Wasserstoffatom durch Hydroxyl (OH) ersetzt, so ergeben sich

a) Die zweiatomigen Alkohole oder Glycole.

Ihre allgemeine Formel lautet $C_n H_{2n+2} O_2$, wonach sie von den Kohlenwasserstoffen der Sumpfgasreihe durch den Gehalt O_2, von den gewöhnlichen (einatomigen) Alkoholen durch den Mehrgehalt O unterschieden sind.

Da man diese Alkohole auch als die Hydroxyl-Verbindungen oder „Hydroxyde" zweiwerthiger Radicale: nämlich der Kohlenwasserstoffe $C_n H_{2n}$ (*Aethylen*, *Propylen* etc.; § 988) ansehen kann, so rechtfertigt sich ihre Benennung als „*Aethylenalkohol*", „*Propylenalkohol*" u. s. w. — Der bekannteste Repräsentant dieser Gruppe ist der

Aethylenalkohol oder Aethylenglycol $C_2H_6O_2$ (= *Aethylenhydroxyd* $C_2H_4(OH)_2$) ist eine zähe, farb- und geruchlose Flüssigkeit von 1,125 spec. Gew., bei 197° siedend. — Er kann nur künstlich erhalten werden und zwar am besten durch Einwirkung von *Aethylenbromid* $C_2H_4Br_2$ auf *essigsaures Kalium*.

Es bildet sich zunächst Bromkalium und Essigsäure-Aethylenäther, welch' letzterer beim Kochen mit Kalilauge in essigsaures Kalium und Aethylenhydroxyd umsetzt. — Die Verbindungen:

Aethylenäther oder ***Aethylenoxyd*** C_2H_4O (isomer mit *Essigsäurealdehyd*), ***Aethylensulfid*** C_2H_4S, ***Aethylenhydrosulfid*** oder ***Glycolmercaptan*** $C_2H_4(SH)_2$ stehen zu dem gegenwärtigen Alkohol in genau derselben Beziehung wie Aethyläther, Aethylsulfid, Aethylmercaptan zu dem gewöhnlichen Weingeist. (Vergl. § 958 u. ff.).

995. Die von den Glycolen abzuleitenden Ester sind zweierlei Art, je nachdem 1 oder 2 Wasserstoffatome des Alkohols durch Säureradicale ersetzt werden (§ 979):

$C_2H_4O_2.H_2$	$C_2H_4O_2.H.C_2H_3O$	$C_2H_4O_2(C_2H_3O)_2$
Aethylenalkohol	*Monoessigsäure-Aethylenäther*	*Diessigsäure-Aethylenäther.*

Die ammoniakartigen Abkömmlinge der Glycole werden (primäre, secundäre, tertiäre) Diamine genannt, da sie gewissermassen nach dem verdoppelten Typus des Ammoniaks construirt sind:

$N_2\begin{cases}H_2\\H_2\\H_2\end{cases}$	$N_2\begin{cases}C_2H_4\\H_2\\H_2\end{cases}$	$N_2\begin{cases}C_2H_4\\C_2H_4\\H_2\end{cases}$	$N_2\begin{cases}C_2H_4\\C_2H_4\\C_2H_4\end{cases}$
Ammoniak	*Aethylendiamin*	*Diäthylendiamin*	*Triäthylendiamin.*

Sie zeigen, wie Methylamin u. s. w. (§ 964), stark basische Eigenschaften und sind bei gewöhnlicher Temperatur flüssig.

b) Zweiatomige Säuren.

996. Aus den zweiatomigen Alkoholen gehen durch Oxydation 2 Reihen zweiatomiger Säuren hervor: 1 basische und 2 basische.

Nach der Structurlehre erklärt sich dies dadurch, dass die Glycole 2, droxylirte Methylgruppen" $CH_2.OH$ enthalten, von denen entweder nur eine, aber alle beide zu „Carboxylgruppen" $CO.OH$ sich oxydiren (vergl. § 970):

Aethylenalkohol	Glycolsäure	Oxalsäure.
$CH_2.OH$	$CO.OH$	$CO.OH$
$CH_2.OH$	$CH_2.OH$	$CO.OH$

Da nur der dem Carboxyl angehörige Wasserstoff durch Metall leich setzbar ist, so entstehen nur im letztern Fall 2basische Säuren (Oxalsäu obigen Beispiel), im andern dagegen 1basische, welche (wie die Glycol z. B.) in ihrem Verhalten zugleich noch an Alkohole erinnern.

Nachstehend eine Zusammenstellung der Glieder der beiderlei Reihe

Reihe der Glycolsäure $(C_n H_{2n} O_3)$		Reihe der Oxalsäure $(C_n H_{2n-2} O_4)$	
Glycolsäure	$C_2H_4O_3$	*Oxalsäure*	$C_2H_2O_4$
Milchsäure	$C_3H_6O_3$	*Malonsäure*	$C_3H_4O_4$
Oxybuttersäure	$C_4H_8O_3$	*Bernsteinsäure*	$C_4H_6O_4$
Oxyvaleriansäure	$C_5H_{10}O_3$	*Brenzweinsäure*	$C_5H_8O_4$
Leucinsäure	$C_6H_{12}O_3$	*Adipinsäure*	$C_6H_{10}O_4$
		Pimelinsäure	$C_7H_{12}O_4$
		Korksäure	$C_8H_{14}O_4$
		Sebacinsäure	$C_{10}H_{18}O_4$
		Brassylsäure	$C_{11}H_{20}O_4$
		Roccellsäure	$C_{17}H_{32}O_4$

Einbasische zweiatomige Säuren.

997. Man kann sie als „Fettsäuren" ansehen, in denen H durch vertreten; da sie mithin um O reicher, als die kohlenstoff-gleichen Glieder Fettsäurereihe, so nennt man sie auch wohl „Oxysäuren".

[redacted]

ssere Mengen der freien Säure die Gährung beeinträchtigen, so muss m diese darzustellen, die Milchsäure in dem Masse ihrer Entstehung ılisiren, was am besten durch Zusatz von kohlensaurem Calcium) oder Zinkoxyd geschieht*). — Aus dem durch Umkrystallisiren gten milchsauren Calcium oder Zink kann dann die Säure selbst in ter Weise abgeschieden werden, aus dem Zinksalz z. B. durch elwasserstoff.

i einer Temperatur von 40—45° ist die Gährung innerhalb 8 bis en vollendet. Lässt man zu lange einwirken, so geht die anfangs dene Milchsäure in *Buttersäure* über (§ 976). — Sauerkraut, saure ., durch Vergährung gesäuerte Futterstoffe sind ebenfalls reich an ure, weche dem Organismus nicht unzuträglich ist, sondern im Gegen- n Magensaft und gewissen anderen thierischen Secreten normaler Weise ldet.

i zu langer Dauer der Gährung erzeugt sich in den genannten Nahrungs- ebenfalls viel Buttersäure (auch Essigsäure und andere flüchtige Fett- . Da diese wenig zuträglich, so muss man ihrer Entstehung nach Möglich- rbeugen, wofür sich ein Zusatz von Kochsalz günstig erwiesen hat.

ınstlich lässt sich die Milchsäure darstellen, indem man *Alanin* (d. i. propionsäure, § 984) mit *salpetriger Säure* behandelt; die Zersetzung z analog der des Glycocolls (s. o.).

e Milchsäure ist eine syrupdicke, unkrystallisirbare Flüssigkeit von aurem Geschmack und 1,215 spec. Gew. Sie zieht aus der Luft Wasser . ist in Wasser, Alkohol, Aether leicht löslich.

im Erhitzen spaltet sie sich in Wasser und ein krystallisirbares *Milchsäure- t (Lactid)* $C_3H_4O_2$; ein Theil wird jedoch vollständig zersetzt.

n den Salzen der Milchsäure sind *milchsaures Calcium* $(C_3H_5O_3)_2Ca + 5H_2O$ *lchsaures Zink* $(C_3H_5O_3)_2Zn + 3H_2O$ durch Schwerlöslichkeit in kaltem und leichte Krystallisirbarkeit ausgezeichnet. *Milchsaures Eisenoxydul* $)_3)_2Fe + 3H_2O$ ist noch weniger löslich und dient als wichtiges Arznei- — Eine in ihren physikalischen und chemischen Eigenschaften etwas ver- ne Modification der Milchsäure hat man

leischmilchsäure (oder Paramilchsäure) genannt, da sie in der Fleischflüssigkeit rtig gebildet vorfindet. Sie lässt sich durch Ausziehen von gehacktem mit Wasser, oder bequemer aus dem Liebig'schen Fleischextracte gewinnen. lze krystallisiren in anderer Form und mit anderem Wassergehalt, als die röhnlichen Milchsäure. —

ıcinsäure (Oxycapronsäure) $C_6H_{12}O_3$ bildet sich bei der Einwirkung *salpetriger* ıuf *Leucin* (Amidocapronsäure, § 984) und krystallisirt in farblosen, leicht n Nadeln.

Zweibasische zweiatomige Säuren.

›8. Sie enthalten 2 durch Metall ersetzbare Wasserstoffatome, ver- daher normale und saure Salze zu bilden und sind im allgemeinen räftigere Säuren, als die vorhergehenden.

Hieraus ergibt sich, dass die zur Conservirung der Milch mitunter lenen alkalischen Zusätze (Soda, doppelt kohlensaures Natron etc.) zwar ntrit der sauren Reaction verhindern, nicht aber der Zersetzung selbst vor- ı können; im Gegentheil wird diese beschleunigt. — Durch Ertödtung der men mittelst Aufkochen oder gährungswidriger Zusätze (Salicylsäure, Bor- ı. a.) lässt sich dagegen die Milch für einige Zeit conserviren. Durch Ab- a concentrirte, sogen. „condensirte Milch" ist der Gährung nicht fähig und sehr lange haltbar.

Oxalsäure oder Kleesäure $C_2H_2O_4 = C_2O_2(OH)_2$ findet sich im Pfla
reich ausnehmend häufig. Ihren Namen hat sie vom **Sauerklee** (O
worin sie, wie auch in den Sauerampferarten (Rumex) als saures Kaliu
vorkommt. Noch allgemeiner verbreitet ist das oxalsaure Calcium (
nur ausnahmsweise trifft man dagegen die freie Säure. Kleine Mengen
saurer Salze werden im Harn ausgeschieden, ziemlich reich an oxal
Ammonium ist der Guano.

Bei einer grossen Reihe chemischer Vorgänge wird Oxalsäure ge
Natrium und Kohlensäure(anhydrid), auf etwa 300° erhitzt, ergeben
direct oxalsaures Natrium:

$$\underset{\textit{Kohlendioxyd}}{2CO_2} + \underset{\textit{Natrium}}{2Na} = \underset{\textit{oxalsaures Natrium.}}{C_2O_4Na_2}$$

In der wässrigen Auflösung des *Cyans* erzeugt sich allmählig oxalsaures Amm
$2CN + 4H_2O = C_2O_4(NH_4)_2$.

Insbesondere aber sind es **Oxydationsvorgänge** der verschiedenste
welche die Bildung von Oxalsäure zur Folge haben. Am leichtesten g
man sie, indem man *Stärke* oder *Zucker* mit mässig verdünnter *Salpet*
erhitzt, solange noch rothe Dämpfe entweichen. Aus der erhaltenen F
keit krystallisirt beim Erkalten Oxalsäure. — Auch beim Erhitze
ätzenden Alkalien liefern Stärke, Zucker, *Cellulose* (Papier, Sägespän
viele andere organische Substanzen Oxalsäure (in Form ihrer Alkal
und dies ist gegenwärtig der üblichste Weg für die Darstellung.

Die Oxalsäure krystallisirt in farblosen Prismen, welche 2 Mol. K
wasser enthalten und 15 Th. kaltes Wasser (weit weniger heisses) zur
erfordern. Bei 100° entweicht das Krystallwasser, und die entwässert
bindung lässt sich bei vorsichtigem Erhitzen unzersetzt sublimiren
Dämpfe verursachen ein heftiges Kratzen im Schlunde. Rasch erhitz
setzt sie sich grösstentheils (übrigens ohne Verkohlung) in Kohle
Kohlenoxyd, Wasser und *Ameisensäure*. (Letztere entsteht besonders

[redacted]

lsaures Kalium. Das normale Salz $C_2O_4K_2 + H_2O$ ist in Wasser slich und von neutralem Verhalten.

res oxalsaures Kalium C_2O_4KH löst sich in kaltem Wasser nur - Am bekanntesten ist das sogenannte

ersaure oxalsaure Kalium $C_2O_4KH, C_2O_4H_2 + H_2O$, welches als bindung des vorigen mit freier Oxalsäure anzusehen ist, und unter nen Kleesalz im Handel vorkommt. Dieses stark giftige Salz ist sächlich, welches in dem Sauerklee und Sauerampfer natürlich gerkommt und den sauren Geschmack dieser Pflanzen hervorbringt. Es dem Saft derselben durch Eindampfen gewonnen, jetzt aber meistens itlichem Wege (s. oben) dargestellt und ähnlich wie die freie Säure Das Kleesalz bildet grosse trikline Krystalle und erfordert gegen alten Wassers zur Auflösung.

k erhitzt, zersetzen sich alle diese Salze unter Entwicklung von *yd* (die sauren geben zugleich auch Kohlensäure und Wasser) und isung von *kohlensaurem Kalium.* Der Gehalt der Pflanzenaschen an Verbindung (s. Pottasche, § 570) erklärt sich z. Th. aus der Ant von oxalsauren Salzen in der ursprünglichen Pflanzensubstanz.

ales und *saures oxalsaures Natrium* sind wesentlich schwieriger löslich, als fenden Kalisalze, und werden daher aus nicht zu verdünnten Lösungen umverbindungen als krystallinische Niederschläge gefällt.

lsaures Ammonium, normales: $C_2O_4(NH_4)_2 + H_2O$ und *saures:* $[_4)H + H_2O$ krystallisiren in glashellen Prismen, sind ziemlich öslich und dienen als wichtige Reagentien. — Beim Erhitzen zernormale Salz in Kohlensäure, Kohlenoxyd, Ammoniak, Blausäure *mid*; das saure gibt *Oxaminsäure.* (Vergl. w. u.)

lsaures Calcium $C_2O_4Ca + H_2O$ findet sich, wie erwähnt, in den sehr allgemein und oft in erheblicher Menge; häufig in Form von sehr charakteristischen Krystallen (quadratischen Octaëdern und Pris- Innern der Zellen abgelagert. Zuweilen, jedoch nicht regelmässig, sich auch im Thierorganismus und kann zur Entstehung von Harn- Veranlassung geben. — Künstlich erhält man es als weissen, feinn Niederschlag, wenn man die Lösung eines Calciumsalzes mit Oxaler oxalsaurem Ammonium versetzt.

en der gänzlichen Unlöslichkeit des oxalsauren Calciums in Wasser ist : das empfindlichste Reagens auf Kalkverbindungen. (Brunnenwasser it mit oxalsaurem Ammoniak sogleich eine deutliche Trübung.) Auch an auf diese Weise das Calcium von anderen Stoffen zu trennen und iv zu bestimmen. In Salzsäure, Salpetersäure (nicht in Essigsäure) löst oxalsaure Kalk auf, kommt aber unverändert wieder zum Vorschein, wenn noniak oder andere Basen hinzufügt. — Beim Erhitzen verliert das Salz Krystallwasser und geht dann unter Entwicklung von Kohlenoxyd in ires Calcium über ($C_2O_4Ca = CO_3Ca + CO$); nach heftigem Glühen verr Calciumoxyd.

aures Eisen. Das Oxydsalz $(C_2O_4)_3Fe_2$ ist, wie schon erwähnt, löslich cirt sich im Sonnenlicht unter Entwicklung von Kohlensäure zu *oxalenoxydul* C_2O_4Fe, welches fast unlöslich ist. Die letztere Verbindung fällt gelber krystallinischer Niederschlag, wenn man eine Lösung von Eisent oxalsaurem Ammonium vermischt.

Mit Alkoholradicalen bildet die Oxalsäure zweierlei Ester (§ 961) z.

Oxalsäure-Aethyläther $C_2O_4(C_2H_5)_2$ (*Oxalsaures Aethyl*), durch Destillati Gemenges von Oxalsäure und starkem Weingeist darstellbar. Gewürzhaft ri Flüssigkeit, die bei 186° siedet und in Wasser nur wenig löslich. Bei l Berührung mit Wasser, rascher beim Erhitzen, bildet sich wieder Oxalsä Alkohol.

Aethyloxalsäure $C_2O_4.C_2H_5.H$ (*saures oxalsaures Aethyl*) verhält sich basische Säure, ist aber sehr leicht zersetzbar.

1000. ***Bernsteinsäure, Succinsäure*** $C_4H_6O_4 = C_4H_4O_2(OH)_2$ dem Bernstein enthalten und durch trockene Destillation daraus winnen. Kleinere Mengen der Säure finden sich auch im Körper von P und Thieren, bilden sich bei verschiedenen Oxydationen (z. B. der mittelst Salpetersäure) und endlich bei Gährungsprocessen (so b Alkoholgährung [§ 953] und namentlich durch Vergährung von äpfe Salzen).

Die Bernsteinsäure bildet farblose, monokline Krystalle, ist in Wasse lich schwer löslich, schmilzt in der Hitze und destillirt bei höherer Tem unter theilweiser Spaltung in Wasser und *Bernsteinsäureanhydrid* C_4H_4O weisse krystallinische Masse, die in Berührung mit Wasser allmählig w Bernsteinsäure übergeht.

Die Salze der Bernsteinsäure sind meistens in Wasser löslich, das Ei salz ist unlöslich und als ein braunrother Niederschlag fällbar, worauf si Trennungsmethode des Eisens von anderen Metallen gründet.

Brenzweinsäure $C_5H_8O_4$ bildet sich bei der trockenen Destillation de *säure* und ist der vorigen ähnlich. — *Adipinsäure* $C_6H_{10}O_4$ und *Korksäure* C entstehen bei der Einwirkung der Salpetersäure auf Fette, Kork und versc andere Substanzen. — *Sebacinsäure* $C_{10}H_{18}O_4$ bildet sich, wenn Stearinsäu Wallrath mit Salpetersäure gekocht werden. — *Roccellsäure* $C_{17}H_{32}O_4$ ist standtheil gewisser Flechten (Rocella tinctoria u. a.) und konnte künst jetzt nicht erhalten werden.

1001. Von Derivaten vorstehender Säuren sind namentlich die artigen Verbindungen bemerkenswerth und durch grosse Mannigfa ausgezeichnet:

[redacted]

asserstoff durch die Amidogruppe ersetzt ist. Eine „Amidooxalsäure" ist (weil s Radical der Oxalsäure Wasserstoff nicht enthält) demnach undenkbar, wohl er existiren dergleichen für die höheren Glieder; Beispiel:

Bernsteinsäure:	$C_4H_6O_4$	=	$C_4\ H_4\ O_2(OH)_2$
Amidobernsteinsäure:	$C_4H_7NO_4$	=	$C_4H_3(NH_2)O_2(OH)_2$.

4) Endlich sind auch „**Amidoaminsäuren**" möglich, d. h. Derivate, welche zweierlei Stellen Amidogruppen enthalten, z. B.:

Bernsteinsäure (Succinsäure):	$C_4H_6O_4$	=	$C_4\ H_4\ O_2.OH\ .OH$
Amidosuccinaminsäure:	$C_4H_8N_2O_3$	=	$C_4H_3(NH_2)O_2.NH_2.OH$.

Etwas nähere Betrachtung verdienen:

Oxamid $C_2H_4N_2O_2$. Sublimirt beim Erhitzen des *normalen oxalsauren* *mmoniums* (s. oben) als eine weisse, krystallinische, in Wasser nur wenig iiche Masse ohne Geruch und Geschmack. Mit Wasser auf 200° erhitzt, er rascher beim Kochen mit Säuren oder Alkalien geht es wieder in Oxalure und Ammoniak über.

Oxaminsäure $C_2H_3NO_3$ entsteht beim Erhitzen von *saurem oxalsaurem* *mmonium*, oder bei längerem Kochen von Oxamid mit verdünntem Salmiakist. Weisses krystallinisches, schwerlösliches Pulver von dem Charakter ier schwachen 1basischen Säure. Liefert, mit Wasser gekocht, allmählig der saures oxalsaures Ammonium.

Amidobernsteinsäure oder ***Asparaginsäure*** $C_4H_7NO_4$ findet sich in der nkelrübenmelasse und entsteht neben anderweitigen Zersetzungsprodukten ucin, Tyrosin etc.), wenn *Eiweisssubstanzen* mit verdünnter Schwefelsäure er Salzsäure anhaltend gekocht werden. Kleine rhombische, in Wasser mlich schwer lösliche Krystalle. Kann sich als schwache 1basische Säure t Basen, aber (ähnlich dem Glycocoll § 984) auch mit stärkeren Säuren reinigen.

Amidosuccinaminsäure $C_4H_8N_2O_3$, bekannter unter dem Namen ***Asparagin***, rd zuerst in den Spargelschösslingen (Asparagus officinalis) aufgefunden, aber im Pflanzenreich sehr allgemein verbreitet, so z. B. in der Wurzel s Süssholzes, in der Althaea- und Schwarzwurzel (Scorzonera), weniger chlich in den Runkelrüben und Kartoffelknollen. Es bildet sich vorwiegend hrend der Keimung, insbesondere bei den Leguminosen und verschwindet weiteren Verlaufe des Wachsthums oft vollständig wieder. Ohne Zweifel steht es durch eine Zersetzung der *Eiweisssubstanzen*, und scheint es terher wieder zur Neuerzeugung von solchen verbraucht zu werden. — n gewinnt Asparagin am leichtesten aus dem ausgepressten Saft von cken- oder Lupinenkeimlingen. (Künstlich hat man die Verbindung durch iandlung von Amidobernsteinsäureäther mit Ammoniak dargestellt.)

Das Asparagin krystallisirt in glänzenden rhombischen Prismen, ist uchlos und fast geschmacklos, in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich. reagirt schwach sauer und vermag sich mit Säuren wie Basen zu krystalliaren Verbindungen zu vereinigen. Beim Erwärmen in saurer oder lischer, langsam auch schon in wässriger Lösung geht es (unter Abltung von *Ammoniak*) in *Asparaginsäure* über.

Durch *salpetrige Säure* (§ 985) wird sowohl das Asparagin wie die Aspar säure unter Freiwerden von Stickstoff in *Aepfelsäure* (s. d.) übergeführt.

Amidobrenzweinsäure oder *Glutaminsäure* $C_5H_9NO_4$ findet sich in Beglei der homologen Asparaginsäure in der Rübenmelasse und unter den beim K der Eiweisssubstanzen mit Säuren entstehenden Zersetzungsprodukten.

Dreiatomige Derivate der Kohlenwasserstoffe.

1002. Sie leiten sich von den Kohlenwasserstoffen in der Weise ab, 3 Wasserstoffatome derselben durch einwerthige Atomgruppen oder Rad ersetzt werden. — Denkt man sich in den Kohlenwasserstoffen der Met reihe 3 Atome Wasserstoff durch Hydroxyl (OH) ersetzt, so gelangt zu den

Dreiatomigen Alkoholen

$$C_nH_{2n+2}O_3.$$

Nur einer davon ist genauer bekannt, nämlich das

Glycerin $C_3H_8O_3$ = *Glycerylalkohol* oder *Glycerylhydroxyd* C_3H_5(O Kleine Mengen von Glycerin bilden sich bei der alkoholischen Gährung Zuckers und finden sich daher in Wein, Bier u. s. w. Man gewinnt Glycerin allgemein aus den Fetten. Diese enthalten das Radical uns Alkohols (*Glyceryl* C_3H_5) in esterartiger Verbindung mit Fettsäuren. We die Fette mit starken Basen gekocht, so bilden sich fettsaure Salze (Sei und Glycerylhydroxyd, d. i. Glycerin (§ 977). Man erhält daher letzteres Nebenprodukt bei der Seifenbereitung.

[redacted]

auszutrocknen, noch sich zu verflüchtigen, sowie auf seinem niederen Gefrierpunkt. (Füllung der Gasuhren; Einreibungen gegen das Aufspringen der Haut etc.)

1003. Von sonstigen Verbindungen des Alkoholradicals *Glyceryl* sind die mit Säuren, also die zusammengesetzten Aether: **Glyceride** genannt, am meisten bemerkenswerth. Man kennt dreierlei Glycerylester, nämlich Mono-, Di- und Tri-Glyceride, da 1, 2 oder 3 Wasserstoffatome des Glycerins durch Säureradicale ersetzt sein können; Beispiel:

$C_3H_5\left\{\begin{array}{l}OH\\OH\\OH\end{array}\right.$	$C_3H_5\left\{\begin{array}{l}OH\\OH\\O.C_2H_3O\end{array}\right.$	$C_3H_5\left\{\begin{array}{l}OH\\O.C_2H_3O\\O.C_2H_3O\end{array}\right.$	$C_3H_5\left\{\begin{array}{l}O.C_2H_3O\\O.C_2H_3O\\O.C_2H_3O\end{array}\right.$
Glycerin	*Mono-Essigsäureglycerid* (*Monacetin*)	*Di-Essigsäureglycerid* (*Diacetin*)	*Tri-Essigsäureglycerid* (*Triacetin*).

Tri-Salpetersäureglycerid $C_3H_5(O.NO_2)_3$. *Salpetersäure-Glyceryläther*, gewöhnlich „*Nitroglycerin*“ genannt, ist eine wegen ihrer heftig explodirenden Eigenschaften merkwürdige und technisch wichtige Verbindung. Sie wird dargestellt, indem man Glycerin in rauchende Salpetersäure (oder besser in ein kaltes Gemisch dieser und concentrirter Schwefelsäure) tropfenweise einträgt und die erhaltene Mischung in Wasser giesst. Dabei scheidet sich das unlösliche Nitroglycerin als farblose, schwere, ölartige Flüssigkeit ab. Es gefriert ziemlich leicht, in langen Nadeln krystallisirend, und ist stark giftig. Sehr behutsam erwärmt, lässt es sich (bei etwa 100°) ohne Zersetzung verflüchtigen; bei raschem Erhitzen, sowie durch Stoss oder Schlag explodirt es mit grosser Gewalt, indem es sich in Kohlensäure, Wasser, Stickstoffperoxyd und freien Stickstoff zersetzt. Auf der plötzlichen Entwickelung dieser gasförmigen Produkte beruht die dem Schiesspulver ähnliche, aber noch weit energischere Wirkung. — Wegen der grossen Gefährlichkeit des flüssigen Nitroglycerins oder Sprengöls benutzt man häufiger den sogen. Dynamit, d. i. ein fast trockenes Gemisch von Nitroglycerin mit feinzertheilter Kieselerde (meist Infusorienerde, § 526).

Der Dynamit explodirt durch Stoss oder Schlag in der Regel nicht, wohl aber leicht durch Erhitzung, und besitzt immer noch eine ungefähr 8 mal grössere Treibkraft als Schiesspulver. — Aehnliche Sprengpräparate gehen unter der Bezeichnung „Lithofracteur“ etc.

1004. Glyceride der Fette. Von besonderer Wichtigkeit sind die Glyceride der kohlenstoffreicheren Fettsäuren (und einiger ähnlichen: Oelsäure etc.), da aus ihnen die Fette bestehen. Die natürlichen Fette des Pflanzen- und Thierreichs, auf deren allgemeinere Eigenschaften wir nachher zurückkommen, sind niemals reine oder einfache Glyceride, sondern wechselnde Gemenge von solchen (vergl. § 977). Die Glyceride der einzelnen Säuren, oder wenn man will „die einfachen Fette“ lassen sich aus den natürlichen Fettgemengen mittelst geeigneter Trennungsmethoden (hauptsächlich vermöge ihrer verschiedenen Schmelzbarkeit) isoliren, können aber auch künstlich dargestellt werden, indem man die betreffende Fettsäure, mit Glycerin vermischt, längere Zeit mässig erhitzt. —

In fast allen natürlichen Fetten finden sich folgende drei Glyceride:

Tri-Palmitinsäureglycerid, Tripalmitin $C_{51}H_{98}O_6$ oder $C_3H_5(O.C_{16}H$
Die Verbindung wird am besten aus **Palmöl** gewonnen, indem man dies flüssige Fett wiederholt auspresst und den Rückstand aus Aether krystallisirt. Es ist eine weisse krystallinische Masse, wachsartig erst und leicht pulversirbar. Unlöslich in Wasser, wenig in Alkohol, aber löslich in Aether, besonders in warmem. Schmilzt zwischen 46 und jenachdem man vorher mehr oder minder stark erhitzt hatte.

Tri-Stearinsäureglycerid, Tristearin $C_{57}H_{110}O_6$ oder $C_3H_5(O.C_{18}H$
auch wohl kurzweg *Stearin* genannt, findet sich besonders reichlich i Talgarten. Der vorigen Verbindung sehr ähnlich, aber von höherem Sc punkt (52 — 68°) und schwieriger löslich in kaltem Aether, mittelst die Abscheidung aus den Fetten bewirkt werden kann.

Das zu **Kerzen** benutzte Material ist nicht eigentliches Stearin, sond Gemisch **freier** Fettsäuren (§ 978).

Tri-Oelsäureglycerid, Trioleïn $C_{57}H_{104}O_6$ oder $C_3H_5(O.C_{18}H_{33}O)_3$
Oleïn oder *Elaïn* genannt, bildet den vorwiegenden Bestandtheil d gewöhnlicher Temperatur flüssigen Fette, also der (nicht trocknenden) Oele. Behandelt man solche mit **schwacher** Kalilauge, so werden zu nur die anderen Glyceride (von Palmitin- und Stearinsäure) verseift, u unveränderte Trioleïn lässt sich von der entstandenen Seife abpresse ist eine ölartige Flüssigkeit, ohne Farbe, Geruch und Geschmack, vo 0,9 spec. Gew. und erst in sehr starker Kälte erstarrend. Unlöslich in W leicht löslich in absolutem Alkohol und Aether. Die Verbindung löst Fette leicht auf, zieht aus der Luft allmählig Sauerstoff an und wird zugleich dickflüssig schmierig, ohne jedoch jemals ganz auszutrocknen

Durch salpetrige Säure wird sie ohne Aenderung der Zusammensetz eine krystallinische, dem Tristearin ähnliche Modification übergeführt, welc *Elaïdin* nennt.

[redacted]

ler Luft allmählig zu trocknen, indem sie (in Folge der Aufnahme von Sauer-) harzartige Massen bilden. Sie sind die wesentlichen Bestandtheile der sogen. :knenden Oele, welche wie Leinöl, Mohnöl etc. zur Bereitung von Firniss gnet sind. (Vergl. auch § 991.)

Einige wenige Fette, resp. den Fetten nahestehende Substanzen enthalten des Glyceryls anderweitige Alkoholradicale:

Der Wallrath, ein glänzend weisses, krystallinisches Fett aus den Schädel-en der Wallfische und Delphine, das hauptsächlich für feine Kerzen und :n benutzt wird, besteht aus *Palmitinsäure-Cetyläther* (§ 957). — Das den Fetten einen Eigenschaften wenigstens nahestehende

Bienenwachs ist ein Gemenge von freier *Cerotinsäure* und *Palmitinsäure-icylätker*, welche durch Behandlung mit Weingeist von einander getrennt len können. — Das sogen. chinesische Wachs ist wesentlich *Cerotinsäure-läther*. (Vergl. § 978.)

Allgemeines über die Fette.

1006. Die Eigenschaften der Fette sind, nachdem wir uns mit ihren tandtheilen vertraut gemacht, leicht zu verstehen. In starker Kälte sind mtliche Fette fest und spröde, bei gewöhnlicher Temperatur sind sie enter flüssig (fette Oele), oder noch fest (Talgarten), immer aber leicht, d. h. ır 100° schmelzbar. Vor dem völligen Schmelzen erweichen sie und er-inen gleichsam halbflüssig, ein Zustand den einige (Schmalz, Butter) schon ehr mässiger Wärme annehmen.

Wegen dieses Verhaltens und weil er sich nach wiederholtem Umschmelzen ındern pflegt, ist es schwer, den Schmelzpunkt der Fette genau festzustellen. allgemeinen sind diejenigen Fette am leichtflüssigsten, welche am meisten a und am wenigsten Palmitin und Stearin enthalten; bei allmähliger Ab-ung flüssiger oder geschmolzener Fette scheiden sich die schwerer schmelz-n Gemengtheile oft in krystallinischer Form aus, der flüssig verbleibende An-besteht dann hauptsächlich aus *Olein*.

Die Fette lösen sich in Aether, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, ferner Benzin, Petroleum u. a. Kohlenwasserstoffen leicht auf, einige auch in ›hol. In Wasser sind sie gänzlich unlöslich. Schüttelt man ein flüssiges mit Wasser, so erhält man eine durch feinzertheilte Fetttröpfchen hig getrübte Flüssigkeit (Emulsion). In der Ruhe steigt aber das ıtere Fett bald wieder nach oben und bildet eine über dem Wasser rimmende Schicht.

Ist das Wasser durch aufgelöste Substanzen dickflüssig oder schleimig, so es das Fett weit länger in Emulsion. — So liegt die Sache z. B. bei der ch. Sie besteht aus einer durch aufgelöste Eiweisstoffe, Milchzucker etc. dick-n Flüssigkeit (Milchserum), in welcher sehr feine Fetttröpfchen (die Milch-ılchen) ungelöst schweben. Bei ruhigem Stehen beginnen die Fetttröpfchen rärts zu steigen, sie lagern sich enger zusammen und bilden die fettreiche ımschicht. Dies geschieht aber wenigstens bei den kleineren Milchkügelchen ıngsam, dass die Milch früher verdirbt, noch bevor alles Fett als Rahm auf-:en kann, daher die abgerahmte (sogen. „blaue") Milch immer noch fetthaltig ınd niemals völlig sich klärt.

Ihrerseits vermögen die Fette, namentlich beim Erwärmen *Schwefel*, *Phos-* und manche andere in Wasser unlösliche Stoffe zu lösen.

Bei gewöhnlicher Temperatur oder in mässiger Hitze verflüchtigen die Fette so gut wie gar nicht. (Daher die Dauer der Fettflecke, ›gen die durch Petroleum, ätherische Oele u. s. w. auf Papier z. B. er-ten ähnlichen Flecke bald wieder verschwinden.) In stärkerer Hitze

werden die Fette zersetzt; bei etwa 300° beginnt ein scheinbares S aber die entwickelten Dämpfe sind nicht Dämpfe des Fettes selbst, so gehören dessen Zersetzungsprodukten an. Der scharfe Geruch rührt *Acrolein* (§ 992), die leichte Entzündlichkeit der Fettdämpfe von flüch Kohlenwasserstoffen, unter denen *Sumpfgas*, *Aethylen* u. a. sich finden. der trocknen Destillation ergeben die Fette ein vortreffliches Leuchtga denn auch die Flamme brennenden Fettes eigentlich nichts weiter ist, al Leuchtgasflamme (§ 486).

Die Fette an sich reagiren immer neutral und besitzen einen m kaum merklichen Geschmack. Ein etwa stärkerer Geschmack oder Geru meist auch die Farbe — rührt von fremden Bestandtheilen her, da l und Riechstoffe von den Fetten sehr leicht fixirt werden. — An der werden die meisten Fette bald ranzig, d. h. sie nehmen einen unange scharfen Geruch und kratzenden Geschmack an und röthen dann Lack Das Ranzigwerden, wobei stets freie Fettsäuren auftreten, beruht t auf Aufnahme von Sauerstoff, theils wohl auf einer Art Gährung; wenig steht fest, dass beigemengte stickstoffhaltige Substanzen (wie z. B. di weissstoffe in der Butter) das Verderben der Fette beschleunigen.

Uebrigens wird bei dem Vorgang das Fett nur langsam zersetzt, und man durch Waschen mit Wasser, oder besser mit schwacher Lauge die ran Produkte entfernt, so erhält es wieder seine ursprünglichen Eigenschaften. – wisse Fette (die trocknenden Oele) werden nicht ranzig, sondern gehen d Sauerstoffaufnahme allmählig in feste, harzartige Substanzen über. — U günstigen Bedingungen, nämlich bei grosser Berührungsfläche kann die Sauer absorption so energisch erfolgen, dass Selbstentzündung eintritt, wie dies mitunter bei gefirnissten Zeugen und dergl. beobachtet hat.

Im allgemeinen gehören die Fette immerhin zu den beständigeren ganischen Substanzen. Verdünnte Säuren z. B. sind wenigstens in der l meist ohne erhebliche Einwirkung. Schüttelt man Fette mit wenig *Schw*

[redacted]

:n **Massen** findet sich Fett bei den Pflanzen zumal in den Samen; 'hieren unter der Haut, am Netz, in der Umgebung der Nieren ın auch in der Leber), im Mark der Knochen und namentlich auch lch. Die Wurzel der Haare ist stets von kleinen Fettdrüsen um- . das Haar geschmeidig zu erhalten), und bei einigen Thieren sehr beträchtliche Fettansammlung im Haarwuchse selbst statt :iss der Schafe).

'ett des Thierkörpers verdankt seine Entstehung theils dem Fett- eingenommenen Nahrung (also zuletzt von Pflanzen herstammend), es sich, wie Ernährungsversuche erwiesen haben, auch aus den *Eiweiss-* wahrscheinlich auch aus den sogen. Kohlehydraten (*Stärke*, *Zucker* etc.) ng erzeugen. Unter besonderen Verhältnissen, so bei der Mast wissen krankhaften Zuständen (Fettsucht) vermag sich das Fett im ; so massenhaft anzusammeln, dass dieser mehr Fett als (trocken ge- ischsubstanz aufweist. — Beim Hungern schwindet das Fett früher als ı Körperbestandtheile, indem es durch den Respirationsprocess oxydirt :haltung der Körperwärme verbraucht wird. — Die Fette der Thiere Regel fest (Talg) oder halbflüssig (Schmalz, Butter), seltener ölartig

ɜ Vorgänge die Entstehung der Fette in den Organen der Pflanzen , ist noch nicht sicher bekannt. Die hauptsächliche Ansammlung vie erwähnt, in den Samen, ausnahmsweise (so bei den Oliven) auch in gen Fruchthülle. Die Fette des Pflanzenreichs sind in der Regel *Olein*, als die Thierfette und erscheinen daher mit seltenen Ausnahmen e Oele). Während die Samen gewisser Pflanzen (Oelfrüchte) bis zu ½ lewichts aus Fett bestehen, findet sich solches bei anderen (den Getreide- weit sparsamer, ohne doch jemals gänzlich zu fehlen. — Nachstehende mag ein Bild von dem durchschnittlichen Fettgehalt verschiedener ihren (letztere sind dabei „lufttrocken", d. h. ungefähr 14 pCt. Feuchtig- :end gedacht):

·n	1,5 pCt.	*Hanf*	25 — 35 pCt.
:n	2 „	*Leinsamen* . . .	30 — 40 „
?	2,5 „	*Raps*	40 — 50 „
·	6 „	*Mohn*	40 — 50 „
. . . .	6,5 „	*Mandeln*	40 — 50 „
n	2 „	*Palmkerne* . . .	50 „
:n	3 „	*Hasel- u. Wallnuss*	60 „
en	5 „	*Ricinus*	62 „

ıd der Keimung der Samen nimmt der Fettgehalt mehr und mehr chliesslich fast gänzlich verschwindet. Dafür beobachtet man in dem nzchen *Stärke*, *Zucker*, *Cellulose* u. a. Stoffe, die vorher nicht, oder nur Menge vorhanden waren. Indem somit das Fett in zahlreiche für den ; Pflänzchens unentbehrliche Substanzen (auf eine uns freilich noch Weise) sich umwandelt, wirkt es gleichsam als ein Reservestoff für noch unselbstständigen Keimling. (Bei ölarmen Samen finden sich e Verbindungen — meist grössere Mengen von *Stärke* — zu gleichem :lagert.)

Die Gewinnung der Fette aus den Organen der Thiere geschieht rch Ausschmelzen. — Den Oelgehalt der Samen gewinnt man, nach-

dem dieselben zerstampft, durch Auspressen. Die dabei abfallenden Pressrückstände: Oelkuchen halten immer noch 8—12 pCt. Fett zurück und dienen deshalb und wegen ihres Reichthums an leicht verdaulichen Stickstoffverbindungen (Proteïnsubstanzen) als ausgezeichnete Futtermittel. — Um möglichst viel Fett aus den Samen zu gewinnen, tritt an Stelle des mechanischen Auspressens neuerdings häufig ein Extractionsverfahren. Die zerkleinerten Samen werden mit *Schwefelkohlenstoff* behandelt, welcher, ohne auf die übrigen Bestandtheile zu wirken, das Fett sehr leicht löst und nach erfolgtem Abdestilliren im reinen Zustand zurücklässt. Statt fester Oelkuchen erzielt man hierbei locker zusammenhängende Extractionsrückstände von durchschnittlich 2—5 pCt. Fettgehalt (sogen. „entöltes" Rapsmehl, Leinmehl etc.).

Die Verwendung der Fette ist genugsam bekannt. Ihres erheblichen Nähreffects halber sind sie sehr werthvolle Bestandtheile der menschlichen Nahrung und nicht minder fördernd für die Mast unserer Hausthiere; einige (Leberthran z. B.) haben auch medicinische Bedeutung. Ricinusöl, Crotonöl u. a. energisch wirkende Arzneimittel verdanken übrigens ihre eigenthümliche Wirksamkeit nicht dem Fett selbst, sondern in kleiner Menge vorhandenen Nebenbestandtheilen. — In technischer Hinsicht ist der Verwendung als Beleuchtungs- und Schmiermittel zu gedenken; die trocknenden Oele (Leinöl etc.) sind für den letzteren Zweck nicht geeignet, dienen dagegen mit Vortheil zur Bereitung von Firniss, Oelfarben u. s. w. — Höchst wichtig sind ferner die Fette als Material der Seifenfabrikation, die wir hier etwas näher erörtern wollen.

1009. **Seifen** sind chemisch betrachtet nichts anderes, als Metallsalze nichtflüchtiger Fettsäuren, und zwar sind die praktisch verwendeten Seifen stets Gemenge von Alkalisalzen der *Stearin-*, *Palmitin-* und *Oelsäure* (§ 977). Ihre verschiedenen Eigenschaften hängen ab von der Art des Alkalis (ob Kali oder Natron) und von dem Verhältniss der Fettsäuren, d. i. m. a. W. von der Beschaffenheit des zur Verseifung benutzten Fettes. Ausserdem erhalten gewisse Seifen noch mancherlei fremde Zusätze.

Man unterscheidet zwei Hauptklassen: harte oder Natronseifen und weiche oder Kaliseifen. Erstere sind fest und trocknen an der Luft mehr und mehr aus; die Kaliseifen sind weich, von salbenartiger Consistenz und trocknen nicht ein, sondern sind im Gegentheil hygroskopisch; künstlich von Wasser befreit, ziehen sie solches aus der Luft bald wieder an. Man nennt sie auch „Schmier-

[redacted]

st haben, und die Flüssigkeit nach dem Erkalten zu einer zähen Masse get. Die erforderliche Aetzlauge, sogen. Seifensiederlauge wird meist direct aus asche bereitet, die zu diesem Zweck mit gelöschtem Kalk innig gemischt und 1 mit Wasser extrahirt wird. — Da die leichtlöslichen Kalisalze der Fettsäuren solche nicht abgeschieden werden können, so schliesst die gewonnene Schmier- alle Bestandtheile der angewandten Rohmaterialien und sämmtliche Verngsprodukte (also namentlich auch das *Glycerin*) mit ein. (Aus stearinreicheren en, etwa unter Talgzusatz bereitete Schmierseife zeigt oft krystallinische scheidungen von stearinsaurem Kalium: das sogen. Seifenkorn. Um dies tlich nahzuahmen, werden mitunter Stärke- oder Kalkkörnchen der Seife erleibt.)

Die Natronseifen wurden früher allgemein so gewonnen, dass man die e zunächst mit Kalilauge verseifte und dann durch Zufügung von Kochsalz Umsetzung in Chlorkalium und Natronseife bewirkte. Weil in Salzlösungen 'erlöslich, scheidet sich hierbei die Natronseife als gleichsam geronnene, zunengeballte Masse über der (das Chlorkalium, Glycerin und etwa überschüssig wandtes Alkali enthaltenden) „Unterlauge" aus. Die solcherweise durch salzen" erzielte Seife heisst Kernseife. — Seit man wohlfeiles Aetznatron enannten Seifenstein) darzustellen gelernt hat, dient dies meist direct zur Verng.

In allen Fällen geht die Seifenbildung am leichtesten von statten, wenn man Fett zunächst nur mit wenig Lauge erhitzt, bis eine klare, glänzende sigkeit, der Seifenleim entstanden ist; dann erst pflegt man weitere Anle Aetzlauge zuzusetzen, bis die Flüssigkeit scharf alkalische Reaction zeigt 'der Zunge „sticht"). — Entweder erzeugt man durch Aussalzen mit Kochsalz t Kernseife (solche ist immer die reinste und beste), oder man dampft die se Flüssigkeit sammt dem darin enthaltenen *Glycerin* u. s. w. soweit ein, dass nach dem Erkalten erstarrt, und erhält auf diese Weise die Leimseife. Diese nag (zumal wenn aus Cocosöl dargestellt) sehr bedeutende Mengen von *ser* zurückzuhalten. Solche oft bis zu 75 pCt. Wasser einschliessende Seifen sen Füllseifen; sie erscheinen zwar ziemlich hart und äusserlich ansehnlich, rinden aber beim Aufbewahren durch den allmähligen Verlust des Wassers stark. Ein reineres, aber ebenfalls wasserreiches Produkt, die glatte oder chliffene Seife wird dadurch erzielt, dass man Kernseife mit wenig Wasser it und die concentrirte Lösung erstarren lässt. — Toilettenseifen werden besonders reinen Materialien hergestellt und in geeigneter Weise parfümirt gefärbt. Oft belässt man, um sie durchscheinend zu machen, einen Theil des erins darin. — Zu medicinischen Zwecken dient die sogen. Marseiller 'e, aus Olivenöl dargestellt.

1010. Salmiakgeist bewirkt keine eigentliche Verseifung, gibt aber, mit n Oelen geschüttelt, ein emulsionsartiges Gemisch, welches als „flüchtige e" (Linimentum) zu Einreibungen dient. — Der zu gleichem Zweck benutzte fenspiritus ist eine verdünnte, der Opodeldok eine sehr concentrirte (daher er Kälte gelatinirende) Lösung von gewöhnlicher Seife in Weingeist; letzterer ält ausserdem meist noch Ammoniak, Campher und ätherische Oele.

Kalkseife ist, wie schon früher erwähnt, in Wasser unlöslich und wird nur bergehend (zum Zweck der Gewinnung des Glycerins, freier Fettsäuren für rinkerzen etc.) erzeugt, als solche aber nicht angewandt. — Ihre Entstehung chuld, dass gewöhnliche Seife mit stark kalkhaltigem („hartem") Brunnener nicht schäumt, und letzteres zum Waschen schlecht taugt. In gleicher

Weise wirkt auch ein Magnesiumgehalt des Wassers. — Erst nachdem diese Substanzen in Form von unlöslichen fettsauren Salzen vollständig ausgefällt sind, beginnt das Wasser auf weiteren Zusatz von Seife beim Schütteln zu schäumen. (Eine Seifenlösung von genau bekanntem Gehalt lässt sich daher gebrauchen, um den Gehalt eines Wassers an Kalk und Magnesia, oder m. a. W. den Grad seiner Härte rasch zu ermitteln.)

Die gleichfalls unlöslichen Bleiseifen führen den besonderen Namen Pflaster (§ 978). — Harzseifen nennt man den gewöhnlichen Seifen ähnlich sich verhaltende Substanzen, welche an Stelle von Fettsäuren säureartige Bestandtheile der Harze enthalten und durch Verseifung letzterer zu gewinnen sind.

1011. **Die Wachsarten** gehören zwar (vergl. § 1005) nicht zu den eigentlichen Fetten, sind aber in ähnlicher Weise zusammengesetzt und von vielfach ähnlichen Eigenschaften. Sie sind indess in der Kälte härter und spröder, weniger leicht schmelzbar und chemisch weit indifferenter, beispielsweise nicht zum Ranzigwerden geneigt. Bei der trockenen Destillation verhalten sie sich ähnlich den Fetten, geben jedoch kein *Acroleïn*. In Alkohol, Aether etc. sind die Wachsarten schwieriger als die Fette und nur selten vollständig löslich. — Von dem zumeist bekannten Bienenwachs (schmelzend bei etwa 60°) steht fest, dass es diese Thiere aus dem Zuckergehalt ihrer Nahrung erzeugen können, doch ist wohl nicht zu bezweifeln, dass sie auch fertiges Wachs dem Blüthenstaube entnehmen. — Jedenfalls sind wachsartige Stoffe, wenn auch minder reichlich als die Fette, im Pflanzenreich sehr verbreitet. Die Absonderung einiger Wachsarten (z. B. des chinesischen Wachses) scheint durch den Stich gewisser Insecten veranlasst oder begünstigt zu werden. Normalerweise findet sich das Wachs vorzüglich an der Oberfläche der Pflanzentheile abgeschieden. Der reifartige Ueberzug mancher Früchte (Pflaumen) und Blätter (Kohl) besteht fast gänzlich aus Wachs; und auch, wo dieser sichtbare Ueberzug fehlt, ist die äusserste Oberhaut (Cuticula) der Pflanzenorgane stets mehr oder minder von Wachs durchdrungen. Namentlich gilt dies vom Kork, von den (korkartigen) Schalen der Kartoffelknollen und ähnlichen Gebilden, welche eben nichts anderes sind als verstärkte

[redacted]

dation des *Glycerylalkohols* (Glycerins) mittelst Salpetersäure; sie ist rystallisirbar, syrupartig, in Wasser und Alkohol löslich. — Wichtiger uns ist die

Aepfelsäure $C_4H_6O_5$, eine 2basische*), im Pflanzenreich sehr verbreitete ıre. Reichlicher noch als in den Aepfeln findet sie sich in den Vogelbren (Sorbus aucuparia), sparsamer im Saft der Kartoffeln und in vielen leren sauer reagirenden Pflanzensäften, meistens gemeinsam mit Wein- l Citronensäure. Auch Salze derselben, namentlich äpfelsaures Calcium d häufig vertreten. Das beste Material zur Gewinnung sind unreife elbeeren.

Der ausgepresste Saft wird mit Kalkmilch nahezu neutralisirt und zum len erhitzt, wobei sich *normales äpfelsaures Calcium* (noch unrein) abscheidet. d dasselbe in warmer verdünnter Salpetersäure gelöst, so krystallisirt beim alten *saures äpfelsaures Calcium*, das durch Umkrystallisiren leicht vollkommen einigen ist. Dieses Salz kann man direct mittelst Schwefelsäure zerlegen, d, unter Abscheidung von Gyps, die Aepfelsäure gelöst bleibt. Besser stellt zunächst (durch Fällung mit Bleizucker) das in kaltem Wasser unlösliche alz dar, und zerlegt dann dasselbe durch Schwefelwasserstoff.

Künstlich lässt sich die Aepfelsäure darstellen, indem man *Asparagin* r *Asparaginsäure*) mit *salpetriger Säure* zusammenbringt (§ 1001).

Beim Eindampfen ihrer wässrigen Lösung verbleibt die Aepfelsäure als stark saurer Syrup, der nur langsam und undeutlich krystallisirt. Sie n Wasser und Weingeist sehr löslich, an der Luft zerfliesslich. — Die lisalze der Aepfelsäure sind äussert leicht löslich und schwierig krylisirbar.

Normales äpfelsaures Calcium $C_4H_4O_5Ca$ bildet mit $2H_2O$ in Wasser lösliche tallblätter. Beim Kochen scheidet sich ein wasserärmeres Salz fast unlöslich L oben).

Saures äpfelsaures Calcium $C_4H_4O_5Ca, C_4H_6O_5 + 8H_2O$ krystallisirt leicht ossen durchsichtigen Krystallen. — Besonders charakteristisch ist

Aepfelsaures Blei $C_4H_4O_5Pb$. Versetzt man Aepfelsäure oder eines ihrer lösn Salze mit Bleizuckerlösung, so bildet sich ein käsiger Niederschlag von saurem Blei, der nach einiger Zeit krystallinisch wird. Unter Wasser erıt schmilzt das Salz zu einer harzartigen Masse, löst sich allmählig in em Wasser auf und kommt beim Erkalten als krystallinisches Pulver wieder Vorschein.

Zusammengesetzte Aether der Aepfelsäure sind ebenfalls dargestellt worden. as Amid der Aepfelsäure: ***Malamid*** $C_4H_8N_2O_3$, aus Aepfelsäureäthyläther und ıoniak zu erhalten, ist isomer (nicht identisch) mit *Asparagin* (§ 1001).

Die Aepfelsäure zeigt eine Reihe interessanter Zersetzungen. Durch tersäure wird sie sehr leicht zu *Oxalsäure* oxydirt; mit Schwefelsäure erıt zerfällt sie in Kohlenoxyd und *Essigsäure*. — Für sich erhitzt liefert sie thümliche Säuren, die man ***Maleïn-*** und ***Fumarsäure*** genannt hat. (Letztere mt auch im Pflanzenreich: in Fumaria-Arten vor). — Gewisse Reductionsel, z. B. Jodwasserstoff, verwandeln die Aepfelsäure in *Bernsteinsäure*, jene ı daher als „Oxybernsteinsäure" betrachtet werden. Eine ähnliche Umwandlung gt auch durch Gährung: setzt man feuchtes äpfelsaures Calcium längere Zeit

---

*) Structurformel: $\left\{ \begin{array}{l} CH(OH)-CO-OH \\ | \\ CH_2-CO-OH. \end{array} \right.$

der Luft aus, oder fügt man faulenden Käse hinzu, so erhält man kohlensa
und bernsteinsaures Calcium (§ 1000). — Nach dem Genuss von Aepfelsäure t
Bernsteinsäure im Harn auf.

Eine zu gegenwärtiger Gruppe gehörige 3 basische Säure ist die

Aconitsäure $C_6H_6O_6$ oder $C_3H_3(CO.OH)_3$, welche im Sturm
(Aconitum napellus), Rittersporn (Delphinium consolida) und ein
Equisetum-Arten sich findet.

Sie krystallisirt in farblosen Blättchen, ist in Wasser leicht löslich, sch
beim Erhitzen und liefert in höherer Temperatur mannigfache Zersetzungsprod
(*Itaconsäure, Citraconsäure* u. a.).

Vieratomige Derivate der Kohlenwasserstoffe.*)

1013. Von hierher gehörigen **Alkoholen** allein näher bekannt ist der

Erythrit $C_4H_{10}O_4$ oder $C_4H_6(OH)_4$. Diese künstlich bis jetzt nicht d
stellte Verbindung findet sich in einigen Algenarten (Protococcus vulgaris
und entsteht aus gewissen Flechten, wenn diese mit Alkalien behandelt w
(durch Zersetzung des in den Flechten enthaltenen *Erythrin*). — Der Er
krystallisirt in farblosen Säulen, ist in Wasser leicht, in Weingeist schwerl
schmilzt beim Erwärmen und verflüchtigt sich in stärkerer Hitze unter theil
Zersetzung.

1014. Von **vieratomigen Säuren** unterscheidet man 1-, 2- und 3 bas
(4 basische scheinen nicht zu existiren).

Die 1 basische *Erythroglucinsäure* $C_4H_8O_5$ oder $C_3H_4(OH)_3CO.OH$ ent
als Oxydationsprodukt des vorgenannten Alkohols, wenn man den Erythr
Salpetersäure behandelt. Sie ist krystallinisch und sehr zerfliesslich. —
Interesse bietet die

Weinsäure oder Weinsteinsäure $C_4H_6O_6$, eine 2 basische**), im I
zenreich ausnehmend verbreitete Säure. Sie kommt in sehr vielen s
Säften, zumal Fruchtsäften vor, theils frei, theils als saures Kal

[redacted]

t man auch letzteres in das unlösliche Calciumsalz über, wäscht dieses und zersetzt es durch eine passend bemessene Quantität verdünnter *efelsäure*. Die von dem entstandenen schwerlöslichen Gyps getrennte sigkeit gibt nach dem Verdampfen Krystalle von Weinsäure.

Weinsäure kann künstlich dargestellt werden, indem man *Dibrombernsteinsäure* euchtem *Silberoxyd* kocht (wobei unter Abscheidung von Bromsilber 2 Hydroxylpen in die Constitution der Bernsteinsäure eintreten). — Wird umgekehrt säure mit energischen Reductionsmitteln (*Jodwasserstoff*) behandelt, so geht sie chst in *Aepfelsäure* und schliesslich in *Bernsteinsäure* über. Man kann hierdie Weinsäure als „Oxyäpfelsäure" oder als „Dioxybernsteinsäure" auffassen.

Die Weinsäure krystallisirt in grossen farblosen Prismen des monoen Systems, ist in Wasser wie Alkohol leicht löslich und von sehr saurem hmack.

Sie ändert sich nicht an der Luft, schmilzt gegen 135° und liefert in höherer peratur, unter Austritt von Wasser, *Weinsäureanhydrid* $C_4H_4O_5$, ein weisses erlösliches Pulver, das beim Kochen mit Wasser allmählig wieder Weinsäure t. — Bei der trocknen Destillation entstehen Wasser, Kohlensäure, Kohlenerstoffe und neue eigenthümliche Säure (*Brenzweinsäure, Brenztraubensäure*). — Behandlung mit starken Oxydationsmitteln ergeben sich Kohlensäure, *Ameisen*- und nach Umständen noch andere Produkte.

Weinsäure dient in der Medicin, zu Brausepulvern und in der Färberei. Sie ist eine der stärksten organischen Säuren und bildet sowohl normale saure Salze (Tartrate).

Normales weinsaures Kalium $C_4H_4O_6K_2$ wird dargestellt, indem man nsäure oder Weinstein durch kohlensaures Kalium neutralisirt. Es ist in ser leicht löslich und von mild salzigem Geschmack. Wird die Lösung freier Weinsäure vermischt, so scheidet sich das saure Salz (Weinstein) krystallinischer Niederschlag ab. (Durch Zusatz unseres Salzes kann r der Weinsäuregehalt allzu saurer Weine zweckmässig vermindert len.) — Auch Schwefelsäure, Salzsäure u. s. w. fällen aus der Lösung neutralen Salzes saures weinsaures Kalium, indem sie die Hälfte des ums für sich in Anspruch nehmen.

Saures weinsaures Kalium (Weinstein) $C_4H_4O_6KH$ findet sich, wie ähnt, im Pflanzenreiche sehr häufig und zumal in den unreifen Trauben. — in den Weinfässern sich absetzende rohe Weinstein ist durch beiengten Farbstoff und fremde Salze (*weinsaures Calcium* etc.) verunreinigt. ch Umkrystallisiren aus kochendem Wasser erhält man den gereinigten instein („Weinsteinrahm", „Cremor tartari") in Form eines weissen stallpulvers.

Das Salz krystallisirt rhombisch und besitzt einen schwach säuerlichen chmack. Es erfordert nur 15 Th. siedenden, aber 200 Th. kalten Wassers Lösung. In Alkohol und alkoholhaltigen Flüssigkeiten ist es fast unlös-. Wegen der geringen Löslichkeit scheidet sich saures weinsaures Kalium s aus, wenn (nicht gar zu verdünnte) Lösungen irgend welcher Kaliume mit hinlänglich viel Weinsäure vermischt werden, was ein werthvolles kmal der Kaliumverbindungen abgibt (§ 588; — am vollständigsten ngt die Abscheidung, wenn man genügend Alkohol zufügt). Stärkere ren, im Ueberschuss zugesetzt, lösen den Weinstein auf; ebenso auch alien.

Der Weinstein dient als Arzneimittel, in der Färberei, zum Blankbeizen von Metallen, zur Darstellung der Weinsäure und vieler ihrer Verbindungen. Bei Luftabschluss geglüht, hinterlässt er ein inniges Gemisch von kohlensaurem Kalium und Kohle, welches zur Darstellung des Kaliummetalles und zur Gewinnung reiner Pottasche besonders geeignet ist (§§ 555[c]; 570).

Normales weinsaures Natrium besitzt im allgemeinen die Eigenschaften des Kaliumsalzes. Es bildet sich, wenn ätzendes oder kohlensaures Natron mit Weinsäure neutralisirt wird. Ein Gemisch von doppeltkohlensaurem Natron und Weinsäure ist das bekannte Brausepulver. Im trocknen Zustand wirken die Bestandtheile nicht auf einander, sobald aber Wasser hinzukommt, findet lebhafte Kohlensäureentwicklung und daher Aufbrausen statt. — Das dem Weinstein entsprechende *saure weinsaure Natrium* ist viel leichter löslich als jener (vergl. § 618).

Weinsaures Ammonium. Das normale wie das saure Salz verhalten sich ähnlich den Kaliumverbindungen (s. auch § 643).

Weinsaures Calcium $C_4H_4O_6Ca + 4H_2O$ ist im Pflanzenreich vielfach verbreitet und z. B. ein gewöhnlicher Bestandtheil des rohen Weinsteins. Da es in kaltem Wasser fast unlöslich, so erhält man es als weissen pulverigen Niederschlag, wenn Calciumsalze mit Weinsäure oder löslichen weinsauren Salzen vermischt werden. Etwas reichlicher löst sich die Verbindung in heissem Wasser, mehr noch in alkalischen Flüssigkeiten und stärkeren Säuren. — Von Doppelsalzen der Weinsäure seien erwähnt:

Weinsaures Kalium-Natrium $C_4H_4O_6KH + 4H_2O$. Man erhält es durch Neutralisiren des Weinsteins mit kohlensaurem Natrium. Es bildet grosse, leicht lösliche Krystalle und dient unter dem Namen Seignettesalz hauptsächlich als Arzneimittel. — Wird Weinstein mit Wasser und *Antimonoxyd* gekocht, so krystallisirt beim Erkalten eine eigenthümliche Verbindung

[redacted]

:h als Weinsäure. Ebenso unterscheiden sich die Salze beider .ptsächlich in Krystallform und Löslichkeit.

derer bemerkenswerther Unterschied zeigt sich im optischen Veral gegen polarisirtes Licht. Während eine Lösung von gewöhnlicher (was übrigens viele Stoffe thun) die sogen. Polarisationsebene der im Hindurchgehen verschiebt und zwar „nach rechts dreht" („rechts äussert die Traubensäure keinerlei derartige Wirkung (sie ist „optisch - Ferner hat man die auffallende Beobachtung gemacht, dass sich die :e durch geeignete Mittel zerlegen lässt in gewöhnliche, rechts 'einsäure und in eine Säure, die sich von letzterer dadurch unterss sie links polarisirt. Beide Substanzen, die man auch wohl kurz ıd „*Linksweinsäure*" nennt, geben vereint wieder die optisch unwirkensäure. Die Salze der Rechts- und Linksweinsäure krystallisiren zwar ichen Formen, doch sind diese nicht congruent, sondern bezüglich der ihrer Flächen symmetrisch zu einander gestellt, derart, dass der es linksweinsauren Salzes gleichsam das Spiegelbild von dem Krystall :insauren abgibt (ähnlich wie dies z. B. bei Gegentetraëdern der Fall — Die erwähnte Spaltung der Traubensäure geht allemal vor sich, Doppelsalze derselben darzustellen versucht. Wird z. B. *saures* ı *Natrium* mit *Ammoniak* neutralisirt, so krystallisirt beim Verdunsten nicht traubensaures Natrium-Ammonium, sondern man erhält Krystalle *:insaurem Natrium-Ammonium* gemengt mit solchen des *linksweinsauren* derlei Krystalle verhalten sich zu einander wie Spiegelbilder, lassen Auslesen sondern, und man kann durch geeignete Zerlegung der Salze äuren für sich gewinnen.

)ie wichtigste 3basische Säure der gegenwärtigen Gruppe ist die

ensäure $C_6H_8O_7$ oder $C_3H_4(OH)(CO_2H)_3$. Sie findet sich nicht allein onen, sondern auch in vielen anderen Früchten, zumal in Johannisisselbeeren etc. Ueberhaupt ist sie nächst der Aepfel-, Wein- und :ine der gewöhnlichsten Ursachen der sauren Beschaffenheit der te, findet sich übrigens auch häufig an Basen gebunden.

ich ist die Citronensäure bis jetzt nicht dargestellt worden; zum acher Verwendungen (in der Färberei, Medicin, zu Limonaden etc.) ın sie stets aus Citronensaft, indem man diesen mit Kreide oder sättigt und das erhaltene schwerlösliche Calciumsalz durch verwefelsäure zerlegt, — also ganz ähnlich verfährt, wie behufs Ger Weinsäure. Man erhält etwa 6 bis 10 pCt. von dem Gewichte ın krystallisirter Citronensäure. — Dieselbe bildet (mit 1 Mol. osse durchsichtige Prismen des rhombischen Systems und ist in ıserst leicht löslich. Sie ist geruchlos und von stark, aber angem Geschmack.

:rhitzen schmilzt sie in ihrem Krystallwasser und liefert in höherer eigenthümliche Zersetzungsprodukte (*Aconitsäure*, *Itaconsäure*, *Citracon-* Durch heisse Salpetersäure oxydirt, gibt sie *Ameisensäure*, *Essigsäure*, .ohlensäure und Wasser.

:ronensäure ist eine der stärkeren Säuren und liefert 3 Reihen : normale, einfach und zweifach saure. Die Alkalisalze sind ›icht löslich und dadurch z. Th. von denen der Weinsäure unter- Am leichtesten erkennt man die Citronensäure an dem Verhalten msalzes:

les citronensaures Calcium $(C_6H_5O_7)_2Ca_3 + 4H_2O$ ist in Wasser :h und wird daher als krystallinisches Pulver gefällt, wenn man

die Lösung irgend welchen Calciumsalzes mit der eines neutralen citro sauren vermischt; der Niederschlag entsteht aber — was beachtenswertl erst beim Erhitzen.

Fünfatomige Derivate der Kohlenwasserstoffe.

1017. Hierher gehörige Alkohole sind gar nicht, von Säuren nur ein bekannt. Dahin z. B. die

Aposorbinsäure $C_5H_8O_7 = C_3H_3(OH)_3(CO_2H)_2$, eine 2basische, krysta bare, in Wasser leicht lösliche Säure. Sie bildet sich (neben anderen Produ durch Oxydation eines in den Vogelbeeren enthaltenen Stoffes: des *Sorbin*, man dasselbe mit Salpetersäure behandelt.

Sechsatomige Derivate der Kohlenwasserstoffe.

1018. Als sechsatomige **Alkohole** sind zu betrachten die 3 unter isomeren Verbindungen: *Mannit*, *Dulcit* und *Sorbit*.

Sie lassen sich auf den Kohlenwasserstoff *Hexan* C_6H_{14} zurückführen; vierte (theoretisch vorauszusehende) Verbindung ist zur Zeit nicht bekannt.

Mannit $C_6H_{14}O_6$ nennt man einen im Pflanzenreich ziemlich allg verbreiteten Stoff, der namentlich in der „Manna" (dem eingetrock Safte der Mannaesche, Fraxinus Ornus) reichlich enthalten ist. Nä dem hat man Mannit im Splinte der Lärchen (Larix europaea), in den Sel knollen, in Rinde und Wurzel vieler anderer Gewächse, sowie auch in l und Algen gefunden. — Man erhält ihn rein am bequemsten, indem Manna in heissem Weingeist auflöst und die filtrirte Flüssigkeit kry siren lässt.

[redacted]

ıwefelsäure einträgt, hierauf mit kaltem Wasser wäscht und aus Weingeist umrstallisirt. Die Verbindung explodirt beim Erhitzen oder durch kräftigen Schlag ılich wie Schiessbaumwolle.

Von den mit Mannit isomeren Substanzen: *Dulcit* $C_6H_{14}O_6$ und *Sorbit* $C_6H_{14}O_6$ ıdet sich ersterer in Melampyrum nemorosum, Scrophularia nodosa und einigen dern Pflanzen; letzterer (nicht zu verwechseln mit Sorbin) in den Vogelbeeren. ide verhalten sich als 6 atomige Alkohole und auch sonst dem Mannit ähnlich.

1019. Von **sechsatomigen Säuren** seien erwähnt:

Mannitsäure $C_6H_{12}O_7$. Diese 1 basische Säure bildet sich durch Oxydation *Mannits* (s. o.) als eine leicht lösliche, gummiartig unkrystallisirbare Substanz. ie isomere Verbindung, durch Einwirkung von Chlor auf Traubenzucker zu erlten, führt den Namen *Gluconsäure*. — Hierher gehörige 2 basische Säuren sind:

Zuckersäure $C_6H_{10}O_8$. Sie entsteht bei gemässigter Einwirkung von *Salpeterre* auf *Stärke*, *Zucker* u. a. sogen. Kohlehydrate. (Bei fortgesetzter Oxydation let sich bekanntlich *Oxalsäure*, § 998). Es ist eine unkrystallisirbare, in Wasser ht lösliche Masse von stark sauren Eigenschaften; ihre Salze sind krystallisirbar l mehrentheils schwerlöslich. — Die mit Zuckersäure isomere

Schleimsäure $C_6H_{10}O_8$ bildet sich unter ähnlichen Bedingungen und häufig ıeinsam mit jener, wenn Gummi, Pflanzenschleime oder gewisse Zuckerarten Salpetersäure gekocht werden. Man erhält sie als weisses, in Wasser kaum iches Krystallpulver. — Bei trockener Destillation entsteht daraus u. a. dukten *Brenzschleimsäure* $C_5H_4O_3$, welche leicht löslich ist, in farblosen Blättchen stallisirt und in der Wärme unzersetzt sublimirt. — Als „Aldehyd" (§ 986) er letztern (1 basischen) Säure zu betrachten ist das *Furfurol* $C_5H_4O_2$, eine der trockenen Destillation des *Zuckers*, namentlich aber bei Destillation von ie (Furfur) mit verdünnter Schwefelsäure sich erzeugende, ölartige Flüssigkeit angenehm aromatischem Geruch.

Anmerkung: Als Abkömmmlinge 6 atomiger Alkohole werden häufig auch sogen. „Kohlehydrate" betrachtet, wozu u. a. *Stärke*, *Gummi*, *Cellulose* und meisten *Zucker*-Arten gehören. Wegen über ihre Constitution noch herrschender icherheit ziehen wir vor, diese physiologisch und praktisch sehr wichtigen Stoffe m spätern Abschnitt vorzubehalten.

Cyanverbindungen. *)

1020. Das Radical **Cyan** (Cy = CN) und eine Reihe seiner Verbindungen ən wir bereits im anorganischem Theile betrachtet, so dass hier nur ge Erweiterungen nachzutragen bleiben. — Der Charakter des Cyans als s 1 werthigen Radicals erklärt sich dadurch, dass das 4 werthige Kohlenatom, mit dem 3 werthigen des Stickstoffs verbunden, noch 1 Verwandtıftseinheit übrig behält. Wird letztere durch *Wasserstoff* gesättigt, so steht die bekannte Verbindung

Cyanwasserstoff oder Blausäure CNH (s. § 502). — Ein Oxyd des ns ist bis jetzt nicht dargestellt worden, wohl aber existiren „Hydroxylbindungen" desselben, oder m. a. W. Cyansäuren.

*) Die Cyanverbindungen, sowie die nachfolgenden „Derivate der Kohlenre" sind selbstverständlich nicht Abkömmlinge von Kohlenwasserstoffen, den jedoch, da sie zu solchen vielfach in enger Beziehung stehen, zweckmässig eingeschaltet.

1021. Cyansäuren. Der Bildungsweise cyansaurer Salze geschah Erwähnung (§ 506); eine freie Säure kann daraus nicht abgeschieden v da sie sich im Momente des Freiwerdens in *Kohlensäure* und *Ammoni* setzt. — Demungeachtet existiren 3 unter sich isomere (oder vielmehr mere, § 898) Säuren des Cyans, die man in folgender Weise beze

Cyansäure	C N O H
Knallsäure	$C_2N_2O_2H_2$
Cyanursäure	$C_3N_3O_3H_3$.

Cyansäure CNOH destillirt über, wenn man *Cyanursäure* (s. u.) i Retorte erhitzt und die Dämpfe stark abkühlt. Sie entsteht auch aus *stoff*, wenn derselbe für sich, oder besser mit Phosphorsäureanhydrid wird. Die Cyansäure ist eine farblose, stechend sauer riechende Flüs von sehr geringer Beständigkeit.

Sobald sie nur über 0° warm wird, beginnt unter freiwilliger starker Er ein explosionsartiges Aufkochen, und der Rest der Säure verwandelt sich weisse, amorphe, in Wasser unlösliche, überhaupt sehr beständige Masse, da *Cyamelid*, welches ebenfalls mit Cyansäure polymer ist und bei der Des wieder solche ergibt.

Cyansaures Kalium CNOK s. § 581. — *Cyansaures Ammonium* CNO.NI sich direct aus Cyansäure und Ammoniak, oder durch Wechselzersetzu Kaliumsalzes mit schwefelsaurem Ammonium in wässriger Lösung erhalten schon durch Erwärmen leicht in die isomere Verbindung *Harnstoff* über. § 641, sowie unter „Harnstoff").

Cyansäure-Aethyläther $CNO.C_2H_5$ (*Cyanätholin*), eine in Wasser unlöslic der Destillation sich zersetzende Flüssigkeit, gibt mit Kalilauge: Aethyl Kohlensäure und Ammoniak.

1022. Denkt man sich den Sauerstoff der Cyansäure durch S ersetzt, so ergibt sich die

Sulfocyansäure CNSH. Sie wird auch *Thiocyansäure* oder *R wasserstoffsäure* genannt, insofern man sie als die Wasserstoffverb

[redacted]

Knallsaures Quecksilber $C_2N_2O_2Hg + H_2O$ (*Knallquecksilber*) bildet sich, wenn man Quecksilber in überschüssiger Salpetersäure auflöst und vorsichtig Weingeist hinzufügt. Nach einiger Zeit scheidet sich die Verbindung in feinen, seideglänzenden Krystallnadeln ab, die in Wasser sehr wenig löslich sind. Beim Erhitzen des trocknen Salzes, oder durch Stoss, Schlag u. s. w. erfolgt Explosion mit heftigem Knall. Es dient hauptsächlich zum Füllen der Zündhütchen. — Weit gefährlicher noch, weil schon durch ganz schwache Reibung mit grosser Gewalt detonirend, ist das auf ähnliche Weise darzustellende ***knallsaure Silber*** oder *Knallsilber*, das man (in sehr kleinen Quantitäten) für Knallbonbons, Knallerbsen und dergl. Spielereien benutzt. (Die Verbindung ist nicht zu verwechseln mit Berthollet's Knallsilber, § 835.)

Cyanursäure $C_3N_3O_3H_3$. Bildet sich, wenn *Wasser* auf festes *Chlorcyan* (§ 508) einwirkt, kann aber vortheilhafter durch Erhitzen von *Harnstoff* (oder auch *Harnsäure*, s. w. u.) dargestellt werden. Die Cyanursäure krystallisirt mit $2H_2O$ in farblosen rhombischen Prismen und löst sich in kaltem Wasser nur schwierig. Sie verhält sich als 3basische Säure. Trocken destillirt, verwandelt sie sich in Cyansäure (s. o.).

Die als Radicale aufzufassenden Verbindungen des Cyans mit gewissen Metallen: insbesondere *Ferrocyan*, *Ferricyan*, sowie deren Abkömmlinge sind schon früher besprochen worden (s. § 747 u. ff.).

Derivate der Kohlensäure.

1024. Wenn wir der bereits im anorganischen Theil ausführlich behandelten *Kohlensäure* hier nochmals gedenken, so geschieht dies mit Rücksicht auf eine Reihe von Verbindungen, welche ihrer Constitution nach als nähere oder entferntere „Abkömmlinge" dieser Säure aufzufassen sind. — Als Grundlage derselben pflegt man das Kohlenoxyd CO zu betrachten, dem man, insofern es sich als ein Radical verhält, auch den Namen „*Carbonyl*" beigelegt hat.

Kohlensäureanhydrid, Kohlendioxyd CO_2 wäre danach gleichbedeutend mit „*Carbonyloxyd*" CO.O: — die (für sich nicht existenzfähige) eigentliche *Kohlensäure* CO_3H_2 gleichbedeutend mit „*Carbonylhydroxyd*" $CO(OH)_2$.*) — Kohlenoxyd und Chlor vereinigen sich unter dem Einfluss des Tageslichts direct zu

Carbonylchlorid $COCl_2$ (*Chlorkohlenoxyd*, *Phosgengas*), einem farblosen, erstickend riechenden Gase, welches bei 8° flüssig wird, und in Berührung mit Wasser sogleich zu Chlorwasserstoff und Kohlensäure zersetzt wird.

Carbonylsulfid COS (*Kohlenoxysulfid*) entsteht, wenn man ein Gemenge von Kohlenoxyd und Schwefeldampf durch glühende Röhren leitet, und findet sich zuweilen in Schwefelquellen natürlich gebildet. Es ist ein farbloses, leicht ent-

---

*) Die demnach zweiatomige *Kohlensäure* CH_2O_3 könnte der homologen Reihe: *Glycolsäure* $C_2H_4O_3$, *Milchsäure* $C_3H_6O_3$ etc. (§ 996) als Anfangsglied zugezählt werden. Sie verhält sich indess, im Gegensatz zu jenen nur 1basischen, als eine 2basische Säure; ihre beiden Wasserstoffatome sind durch Metalle ersetzbar (§ 453).

zündliches Gas von eigenthümlichem Geruch, etwas löslich in Wasser, abe damit sich zersetzend zu Kohlensäure und Schwefelwasserstoff. — Den dem K säureanhydrid entsprechenden *Schwefelkohlenstoff* CS_2 und die der Kohle analoge *Sulfokohlensäure* CS_3H_2 lernten wir bereits kennen (§ 467 u. ff.).

1025. Von sonstigen Verbindungen des Radicals *Carbonyl* sin amidartigen Derivate besonders bemerkenswerth, und zwar vor alle

Harnstoff, Carbamid $CH_4N_2O = CO(NH_2)_2$. Der Harnstoff find als ein wesentlicher Bestandtheil des Harns der Menschen und höheren (Säugethiere und Vögel), seltener bei den tiefer stehenden Thierkl Uebrigens findet er sich nicht ausschliesslich im Harn, sondern in kle Menge auch im Blut, der Lymphe, der Glasfeuchtigkeit des Auges u weilen (krankhafter Weise) im Schweiss und Speichel.

Um den Harnstoff aus Harn zu gewinnen, dampft man diesen stark e macht mit Salpetersäure sauer, worauf sich beim Erkalten *salpetersaurer H* abscheidet, der durch Umkrystallisiren zu reinigen ist. Die Verbindun schliesslich in Wasser gelöst und unter Zusatz von kohlensaurem Baryu Trockne verdampft. Den aus salpetersaurem Baryum und freiem Harnst stehenden Rückstand extrahirt man mit Weingeist, welcher allein den H löst und nach dem Verdunsten in Form von Krystallen hinterlässt.

Die künstliche Darstellung des Harnstoffs, die als erstes B künstlicher Erzeugung einer „organischen" Verbindung von grossem esse ist (§ 884), beruht, wie früher schon angedeutet, auf einer eigen lichen Umsetzung, welche das mit Harnstoff isomere *cyansaure Am* beim Erwärmen erfährt:

$$\underset{\text{Cyansaures Ammonium}}{CNO.NH_4} = \underset{\text{Harnstoff.}}{CO(NH_2)_2}$$

Sie wird am bequemsten bewirkt, indem man *cyansaures Kalium* (§ 58 *schwefelsaurem Ammonium* in wässriger Lösung zur Trockne verdampft u erhaltenen Produkte: Harnstoff und schwefelsaures Kalium durch Alkohol

Der Harnstoff krystallisirt in farblosen Nadeln oder grösseren Pri welche dem rhombischen System angehören, in Wasser und Alkohol

tigkeit steigt die Menge des sich bildenden Harnstoffs und umgekehrt. Ein wachsener Mensch scheidet täglich zwischen 22 — 36 g Harnstoff im Harn aus, elcher 2,5 — 3 pCt. davon zu enthalten pflegt.

1026. Seiner chemischen Constitution nach kann der Harnstoff beachtet werden: entweder [I] als ein „verdoppeltes Ammoniakmolecül", in elchem 2 Wasserstoffatome durch die 2werthige Gruppe Carbonyl (CO) setzt sind, — oder auch [II] als „Kohlensäure", welche an Stelle der ydroxylgruppen Amidogruppen (NH_2) enthält:

[I]		[II]	
$N_2 \begin{cases} H_2 \\ H_2 \\ H_2 \end{cases}$	$N_2 \begin{cases} CO \\ H_2 \\ H_2 \end{cases}$	$CO \begin{cases} OH \\ OH \end{cases}$	$CO \begin{cases} NH_2 \\ NH_2 \end{cases}$
Ammoniak	*Harnstoff*	*Kohlensäure*	*Harnstoff.*

Hierdurch wird erklärlich, dass der Harnstoff (gleich den meisten übrigen miden) sowohl mit Säuren wie Basen sich unmittelbar leicht vereinigt.

Salpetersaurer Harnstoff $CH_4N_2O.NO_3H$ krystallisirt mit besonderer Leichtigeit in schönen farblosen Prismen, die in reinem Wasser reichlich, in salpetersäurehaltigem aber sehr schwer löslich sind (s. o.). — *Phosphorsauren Harnstoff* $H_4N_2O.PO_4H_3$ erhält man mitunter in prachtvollen rhombischen Krystallen, esonders aus Harn von Schweinen. — Von Metallverbindungen erwähnen wir

Quecksilberoxyd-Harnstoff $CH_4N_2O,2HgO$, der als ganz unlöslicher, weisser iederschlag gefällt wird, wenn man eine alkalische Harnstofflösung mit salpetersaurem Quecksilberoxyd versetzt; es beruht darauf die beste Methode, den Harnoff quantitativ zu bestimmen. — Auch mit verschiedenen Salzen: *Chlornatrium* B. geht Harnstoff krystallisirbare Doppelverbindungen ein.

Eine grosse Zahl sogen. „zusammengesetzter Harnstoffe" ergeben sich dlich dadurch, dass 1 resp. 2 Wasserstoffatome im Harnstoff durch Alkoholadicale ersetzt werden können.

Carbaminsäure CH_3NO_2 oder $CO.NH_2.OH$, zwischen Harnstoff und Kohlensäure gleichsam die Mitte haltend, kann als „Kohlensäure" aufgefasst werden, in elcher nur 1 Hydroxylgruppe durch die Amidogruppe ersetzt ward. Die Säure lbst ist nicht darstellbar, wohl aber kennt man Salze derselben, z. B. *carbaminsaures Ammonium* $CO.NH_2.O.NH_4$, welches sich bildet, wenn trockenes Amoniakd Kohlensäuregas (am besten bei Gegenwart von absolutem Alkohol) zusammenebracht werden. Man erhält es als weisses Pulver oder in dünnen Blättchen, e sich schon in mässiger Wärme (unter vorübergehender Zersetzung) verflüchtigen. urch Aufnahme von Wasser geht die Verbindung rasch in *kohlensaures Ammonium* er. — Das gewöhnliche „kohlensaure Ammoniak" des Handels scheint neben hlensaurem zugleich carbaminsaures Ammonium zu enthalten (§ 637).

1027. Zu den weiteren Derivaten der Kohlensäure rechnet man noch ne Reihe stickstoffhaltiger Verbindungen, welche als häufige Bestandtheile s Thierorganismus (oder als Abkömmlinge von solchen) physiologisch sehr teressant sind. Wir können hier nur die wichtigsten anführen und schränken uns, da die chemische Constitution vielfach noch streitig, allein f empirische Formeln.

Harnsäure $C_5H_4N_4O_3$. Sie ist (theils frei, theils an Basen gebunden) n Harn des Menschen und fleischfressenden Säugethieres*), weit reichlicher

*) Der Harn der Pflanzenfresser (vorab der Wiederkäuer) enthält eine andere ickstoffhaltige Säure: die w. u. abzuhandelnde *Hippursäure*.

aber in den Excrementen der Vögel, Amphibien und Insecten, daher auch in manchen Guanosorten enthalten. Spurenweise findet sie sich auch im Blut und im Safte der Muskeln. Wird sie ausnahmsweise reichlicher daselbst gebildet und abgelagert, so entstehen krankhafte Gichtknoten. — Für die Darstellung eignen sich am besten die Schlangenexcremente, nächstdem der Peruguano. Werden diese Materialien mit verdünnter Aetzlauge gekocht, so geht die freie (oder an Ammoniak u. s. w. gebundene) Harnsäure als harnsaures Alkali in Lösung, und auf Zusatz von Salzsäure scheidet sie sich, weil im freien Zustand fast unlöslich, als krystallinischer Niederschlag ab, den man durch wiederholtes Lösen und Fällen reinigt. Auch Harn gibt auf Zusatz von Salzsäure kleine (meist röthlich gefärbte) Krystalle von Harnsäure, aber nur spärlich und erst nach längerem Stehen.

Die Harnsäure ist ein weisses krystallinisches Pulver ohne Geruch und Geschmack, in heissem Wasser sehr wenig, in kaltem fast gar nicht löslich. Concentrirte Schwefelsäure nimmt sie ohne Zersetzung auf und lässt sie auf Zusatz von Wasser wieder ausfallen. Durch *Salpetersäure* wird die Harnsäure unter lebhafter Gasentwicklung gelöst und zersetzt; bei vorsichtigem Eintrocknen der Lösung bleibt ein röthlicher Rückstand, der sich in Berührung mit Ammoniak schön purpurroth färbt (durch Bildung von *Murexid*, s. u.). Dies Verhalten gestattet, sehr kleine Mengen Harnsäure mit Sicherheit nachzuweisen. — Trocken destillirt gibt die Harnsäure eine grosse Mannigfaltigkeit von Zersetzungsprodukten: darunter *Blausäure*, *Harnstoff*, *Cyanursäure*; zuletzt verbleibt stickstoffhaltige Kohle. — Die Harnsäure ist eine schwache 2basische Säure. Ihre Salze sind in Wasser fast durchweg schwerlöslich, selbst die mit Alkalien; letztere lösen sich jedoch bei Gegenwart freien Alkali's. Harnsaure Salze finden sich sehr gewöhnlich in Abscheidungen des Harns (sogen. „Harnsedimenten").

1028. Durch Behandlung mit oxydirenden Mitteln etc. erhält man aus

ildung von Harnsteinen. Auch im Guano hat man es nachgewiesen. Es eiss, amorph, wenig löslich in heissem, fast unlöslich in kaltem Wasser. — die Reduction weiter forgesetzt, so erhält man

Sarkin $C_5H_4N_4O$, eine schwerlösliche krystallinische Substanz, die gleichfalls rganismus fertig sich vorfindet. (Im Muskelfleisch, in der Leber, auch im Harn u. s. w.)

Guanin $C_5H_5N_5O$ ist hauptsächlich im Peruguano und in den Excrementen pinnen enthalten, findet sich in geringer Menge aber auch in Organen höherer e. Weisses, amorphes, geruch- und geschmackloses, in Wasser unlösliches r. Es verhält sich als schwache Basis und gibt mit Säuren lösliche, krysrbare Verbindungen, aus denen stärkere Basen Guanin wieder ausfällen.

Kreatin $C_4H_9N_3O_2 + H_2O$ ist im Muskelsaft aller Thierklassen enthalten indet sich ziemlich reichlich im Fleischextract; kommt übrigens auch im n, im Blut und in anderen thierischen Flüssigkeiten vor. Zur Darstellung man zerhacktes Fleisch mit kaltem Wasser aus, erhitzt die Lösung zum n, um vorhandenes Eiweiss, fügt Barytwasser hinzu, um die Phosphorsäure cheiden. Die filtrirte Flüssigkeit gibt nach dem Eindampfen Krystalle von in, die durch Umkrystallisiren gereinigt werden. — Das Kreatin krystallisirt blosen Säulen, ist in kaltem Wasser wenig, in heissem leicht löslich und von ch bitterem Geschmack. Es ist eine schwache Basis und gibt wenig bege Salze.

Kreatinin $C_4H_7N_3O$. Findet sich nicht in Organen, wird aber (als Zersetzungskt des Kreatins) in nicht ganz unbedeutender Menge im Harn ausgeschieden. Umwandlung des Kreatins in Kreatinin erfolgt sehr leicht; allmählig schon Eindampfen der wässrigen Lösung, rascher beim Erwärmen mit Säuren. — inin bildet säulenförmige, in Wasser und Alkohol leicht lösliche Krystalle, t stark alkalisch und ist im Stande, Ammoniak aus dessen Verbindungen treiben. Als kräftige Basis gibt es mit Säuren gut ausgeprägte und beständige Verbindungen. Auch mit einigen Salzen geht es krystallisir-Doppelverbindungen ein: die bekannteste ist das *Kreatinin-Chlorzink* $(C_4H_7N_3O)_2 Cl_2$, auf dessen geringer Löslichkeit die gewöhnliche Methode der Gewinnung reatinins beruht. — Durch Behandlung mit starken Basen wird das Kreatinin ärts in Kreatin umgewandelt.

II. Benzolderivate.

(Aromatische Verbindungen.)

)29. Mit diesen Namen belegt man eine sehr umfängliche Klasse scher Verbindungen, welche von den bisher betrachteten in vielen n wesentlich abweichen und sich meist durch sehr hohen Gehalt an istoff auszeichnen. Der Name „aromatische" Verbindungen bezieht uf den angenehmen Geruch vieler hierher gehöriger Substanzen; olderivate" nennt man sie, weil sie sämmtlich zu dem **Benzol** mehr minder eng in Beziehung stehen und sich auf diesen Kohlenwasserstoff licher Weise zurückführen lassen, wie die Sumpfgasderivate auf den wasserstoff Methan (§ 947). — Das *Benzol* selbst, auf dessen besondere chaften wir nachher zu sprechen kommen, besitzt die Zusammeng C_6H_6 und verhält sich als eine gesättigte Verbindung.

ies erscheint nur dadurch erklärlich, dass die 6 Kohlenstoffatome, welche ich 24 Valenzen repräsentiren sollten, den grösseren Theil (nämlich im

Ganzen ⅓) ihrer Werthigkeit unter sich ausgeglichen haben (s. § 916). · gegenwärtig zumeist verbreitete Vorstellung geht dahin, dass alle 6 Kohl atome des Benzols unter sich gleichwerthig sind, d. h. dass sie sämmtl 3 Valenzen durch gegenseitige Bindung einbüssten. Man erklärt sich dies die weitere Annahme, dass die nach Art eines „Ringes" angeordneten wechselsweise durch 2 und durch 1 Anziehungseinheit an einander gefesselt Diese schon § 927 näher besprochene Hypothese erläutert nicht blos das thümliche Verhalten des Benzols und der aromatischen Verbindungen übe sondern auch die gerade bei dieser Klasse von Substanzen höchst zahlreiche der Isomerie in einer verhältnissmässig so einfachen Weise, dass sie gegen fast allgemein acceptirt ist.

Die *Benzol*-Derivate oder m. a. W. alle übrigen aromatischen V dungen denkt man sich aus dem Benzol in der Art hervorgehend Wasserstoffatome der Gruppe C_6H_6 (des sogen. „Benzolkerns") durch Elemente oder durch Gruppen ersetzt werden; sie sind also (im weitern Substitutionsprodukte des Benzols. — Die Verbindungen, welche als 6 Atom Kohlenstoff enthalten, ergeben sich im allgemeinen durch E von Resten der früher betrachteten Kohlenwasserstoffe (z. B. der Ra *Methyl*, *Aethyl* etc.) an Stelle von Wasserstoff des Benzols; doch g auch aromatische Verbindungen, in deren Molecül man 2 und selbst 3 zolkerne" an einander gelagert sich vorstellen muss.

Von den hierher gehörigen, ebenso zahlreichen als interessanten bindungen können nur die theoretisch oder praktisch bedeutsamsten in d Buch abgehandelt werden.

Gesättigte Benzolderivate*).

Kohlenwasserstoffe der Benzolreihe.

(C_nH_{2n-6}).

1030. Die homologe Reihe dieser schon § 921 beiläufig erwä

[redacted]

: Steinkohlentheer, ein Gemenge höchst mannigfaltiger Substanzen, gibt, un man ihn bei allmählig gesteigerter Hitze nochmals der Destillation erwirft, zunächst folgende Rohprodukte:

a) leichtes Steinkohlentheeröl, welches die am meisten flüchtigen l zugleich specifisch leichteren Theerbestandtheile in sich schliesst und sentlich aus *Benzol* und den homologen Kohlenwasserstoffen *Toluol* und *lol* besteht;

b) schweres Steinkohlentheeröl, welches weniger flüchtige, z. Th. eits feste Kohlenwasserstoffe (darunter namentlich *Naphtalin*), ferner sogen. enole" und organische Basen: *Anilin* u. a. enthält (s. w. u.). — Bei iter gesteigerter Hitze destillirt

c) ein Gemenge noch minder flüchtiger, in der Kälte meist fester hlenwasserstoffe (*Anthracen* u. a.) über, und endlich verbleibt

d) als Rückstand eine pech- oder harzartige Masse, welche grosse hnlichkeit mit dem natürlichen Asphalt besitzt und wie dieser benutzt rd. —

Als Quelle des Benzols interessirt uns zunächst nur der flüchtigste Anil: das leichte Steinkohlentheeröl. Wird dasselbe fractionsweise destillirt, bestehen die bei 80—85° übergehenden Portionen fast nur aus Benzol, man zur weiteren Reinigung auf —5° abkühlt, wobei das Benzol stallisirt und von den flüssig verbleibenden Beimengungen durch Aussen befreit werden kann. — Vollkommen reines Benzol gewinnt man ilich weit kostspieliger) aus *Benzoësäure* (s. d.) durch Destillation mit rannntem Kalk.

Auch viele der früher betrachteten Kohlenwasserstoffe liefern, wenn sie in igneter Weise erhitzt werden, Benzol. (So zumal das mit Benzol polymere *tylen*, § 993).

Eigenschaften: Das Benzol ist eine farblose, leicht bewegliche Flüssig-; von eigenthümlich starkem Geruch. Es hat das spec. Gew. 0,899, siedet 80° und erstarrt wenig unter 0° zu einer krystallinischen Masse. Sehr ht entzündlich und mit stark leuchtender Flamme verbrennend. (Benzolipf findet sich u. a. im Leuchtgas und trägt zu dessen Leuchtkraft mit) In Wasser unlöslich, mit Alkohol und Aether leicht mischbar. — Benzol ein ausgezeichnetes Lösungsmittel für sehr verschiedene Stoffe: als Jod, isphor, zumal aber für Fette und Harze; auch Kautschuk wird (wiewohl it ganz vollständig) dadurch gelöst.

Dieser Eigenschaften halber wird das Benzol vielfach benutzt, so z. B. ein beliebtes Reinigungsmittel für Kleidungsstücke etc. (Brönner's Fleckser). — Uebrigens kommt zu derartigen Zwecken jetzt öfter Petroleumher (fälschlich sogen. „Benzin", § 950) in den Handel, was häufig Verchslung veranlasst. — Nächstdem findet das Benzol wichtige Verwendung r Darstellung von Nitrobenzol und Anilinfarben, worüber später das nähere.

Im ganzen ist das Benzol eine sehr beständige Verbindung, die beiielsweise Säuren, Oxydationsmitteln etc. weit hartnäckiger widersteht, als meisten übrigen Kohlenwasserstoffe.

1031. ***Toluol*** C_7H_8, das nächste Glied unserer Reihe, ist seiner chemischen stitution nach zu betrachten als *Methylbenzol* $C_6H_5.CH_3$, d. h. als ein

„Benzol", in welchem 1 Wasserstoffatom durch die Gruppe **Methyl** ((ersetzt ward. Sein Name rührt von dem **Tolubalsam**, aus welchem es (wie auch aus einigen anderen Harzen) durch Destillation gewann. findet sich neben Benzol in dem leichten Steinkohlentheeröl, und wird in licher Weise daraus geschieden, indem man die gegen 111° siedenden Porti für sich sammelt. — Durch Destillation von *Toluylsäure* (s. d.) mit lässt es sich künstlich darstellen.

Theoretisch sehr interessant und für die oben angegebene Constit beweisend ist folgende synthetische Bildungsweise: Wird *Monobrombenzol* (C_6I mit *Jodmethyl* (CH_3J) vermischt und metallisches *Natrium* hinzugefügt, so (man Brom- und Jodnatrium und Methylbenzol = Toluol.

Das Toluol ist äusserlich dem Benzol sehr ähnlich, hat aber hö Siedepunkt (111°), etwas geringeres spec. Gew. (0,882) und bleibt noc — 20° flüssig. — Durch Oxydationsmittel: Chromsäure, verdünnte Sal säure etc. wird Toluol in *Benzoësäure* übergeführt (s. w. u.). — Pral spielt auch dieser Kohlenwasserstoff eine wichtige Rolle bei der Darste der Anilinfarben.

Xylol C_8H_{10}. Wie früher erörtert (§ 931 u. ff.), kennt man nicht we als 4 isomere Xylole. Drei davon sind als (durch die relative Stellun Methylgruppen unterschiedene) „Dimethyl-Benzole" $C_6H_4(CH_3)_2$ aufzufasser 4. Verbindung als „Aethyl-Benzol" $C_6H_5(C_2H_5)$. — Aehnliches gilt von

Cumol C_9H_{12}, von dessen 8 theoretich möglichen Isomeren 6 zur Zeit lich bekannt sind. Man kennt nämlich 2 „Trimethylbenzole" C_6H_3(((*Mesitylen* und *Pseudocumol* genannt), 2 „Aethyltoluole" $C_6H_4.CH_3.C_2H$ 2 „Propylbenzole" $C_6H_5.C_3H_7$. (Eines dieser letzteren: das sogen. „Isoprop zol" wird gewöhnlich als *Cumol* im engeren Sinne bezeichnet.)

Mehrere der (äusserlich einander sehr ähnlichen) Isomeren von Xylo Cumol finden sich gleichfalls im Steinkohlentheeröl, andere sind nur kü dargestellt worden. Die Verbindungen erinnern in ihren Eigenschaften an B und Toluol, besitzen aber höhere Siedepunkte und unterscheiden sich name durch die Art ihrer Abkömmlinge (Säuren etc.).

Cymol $C_{10}H_{14}$. Die im engeren Sinne so genannte Verbindung (= M

igkeit den früher besprochenen noch weit überlegen sind. — Wir be-
chten zunächst die „Substitutionen im engeren Sinne" (§ 906) und sodann
wichtigsten Alkohole, Säuren etc.

a) Eigentliche Substitutionsprodukte.

1033. **Halogensubstitutionen.** Der Wasserstoff des Benzols, Toluols s. w. ist leicht durch Chlor, Brom oder Jod ersetzbar. — Durch kürzere r längere Zeit fortgesetztes Einleiten von *Chlor* z. B. in kaltes oder warmes zol (mit oder ohne Einwirkung des Lichts etc.) lassen sich je nach Umnden die folgenden Produkte erhalten:

Monochlorbenzol	C_6H_5Cl	*Tetrachlorbenzol*	$C_6H_2Cl_4$
Dichlorbenzol	$C_6H_4Cl_2$	*Pentachlorbenzol*	$C_6H\ Cl_5$
Trichlorbenzol	$C_6H_3Cl_3$	*Hexachlorbenzol*	C_6Cl_6.

Die gechlorten Benzole sind im allgemeinen beständige, in der Hitze unsetzt destillirende Verbindungen; die 3 ersten sind bei gewöhnlicher peratur flüssig, die übrigen fest. Das letzte Produkt ist, wie man sieht, ts weiter als ein *Chlorkohlenstoff*.

Aehnliches gilt für die Wirkung des *Broms*. Das *Jod* wirkt weniger leicht tituirend (erleichtert aber, wenn zugleich anwesend, oft auffällig die Entung der vorgenannten Substitutionen). — Einer eigenthümlichen Art von merie („Isomerie des Orts"), welche bei der Mehrzahl obiger Substitutionsukte sich geltend macht, geschah bereits früher Erwähnung (§ 932).

Entsprechende Substitutionsprodukte geben auch die dem Benzol homologen der *Toluol*, *Xylol* u. s. w. — Dass sich dabei die Zahl der Isomerieen noch nigfaltiger gestaltet, ist leicht verständlich, da die Homologen des Benzols destens) zweierlei Kohlenwasserstoffreste enthalten. Wird z. B. *Toluol* „Methylbenzol") der Behandlung mit Chlor unterworfen, so kann das subirende Chloratom je nach Umständen in die eigentliche Benzolgruppe (den zolkern"), oder aber in eine sogen. „Seitenkette" (hier die Methylgruppe) eten, was die Entstehung zwar gleich zusammengesetzter, aber in ihrem Vern wesentlich unterschiedener Substanzen zur Folge hat.

1034. **Nitroprodukte.** Den aromatischen Kohlenwasserstoffen kommt r (was bei den anderen weit weniger der Fall) die Fähigkeit zu, Wassergegen *Stickstoffperoxyd* (die sogen. „Nitrogruppe" NO_2) auszutauschen. rtige Nitro-Substitutionsprodukte erhält man am leichtesten, wenn den betreffenden Kohlenwasserstoff mit rauchender Salpetersäure einem Gemisch von starker Salpeter- und Schwefelsäure zusammenrt. Auch hierbei entstehen je nach den Verhältnissen, nach dem Grade Erwärmung u. s. w. einfach oder mehrfach „nitrirte" Produkte.

In Bezug auf Isomerieen gilt ähnliches wie von den Halogensubstitutionen; r können auch Nitrogruppen und Chlor, Brom u. s. w. zugleich an der titution betheiligt sein. — Ohne eingehendere Berücksichtigung aller dieser ältnisse soll hier nur das Wichtigste Platz finden.

Mononitrobenzol $C_6H_5.NO_2$ oder kurzweg *Nitrobenzol* wird dargestellt, n man in rauchende Salpetersäure langsam und unter guter Abkühlung zol eintröpfelt und schliesslich das Ganze in kaltes Wasser giesst. Das robenzol scheidet sich hierbei als gelbliche, ölartige Flüssigkeit ab, welche ch Destillation gereinigt) das spec. Gewicht 1,2 besitzt, über 200° siedet i 3° zu langen Krystallnadeln erstarrt. Rasch erhitzt, zersetzt es

sich unter schwacher Verpuffung. Die Verbindung ist durch einen st Geruch nach bitteren Mandeln ausgezeichnet und dient unter dem N künstliches Bittermandelöl oder „Mirbanöl" vielfach zum Parfü zumal der Seife. — Auch gewinnt man daraus das *Anilin* (s. u.).

Dinitrobenzol $C_6H_4(NO_2)_2$ — in 3 Isomeren existirend — verhält sic vorigen ähnlich, ist aber schon bei gewöhnlicher Temperatur fest. (Höhen stitutionen sind für das Benzol zur Zeit nicht bekannt.)

Nitrotoluol $C_7H_7NO_2$ oder $C_6H_4.NO_2.CH_3$ wird ganz wie Nitrobenzol stellt und besitzt sehr ähnliche Eigenschaften. (Die auch von dieser Verbi bekannten 3 Isomeren unterscheiden sich hauptsächlich durch Differenz Schmelz- und Siedepunkt.) Es hat ebenfalls Bedeutung für die Gewinnu Anilinfarben. — Die verschiedenen *Nitroxylole* etc. schliessen sich nach Geru sonstigen Eigenschaften den vorigen Verbindungen an.

1035. Amidoderivate. Sie entstehen, wenn Wasserstoff des B (oder seiner Homologen) durch die „Amidogruppe" NH_2 ersetzt wird leichtesten stellt man sie dar, indem man auf die eben beschriebenen verbindungen nascirenden *Wasserstoff* (Zinn und Salzsäure z. B.) ein lässt, wodurch sich die Gruppe NO_2 zu NH_2 reducirt. — Von den l gehörigen Verbindungen, welche sämmtlich den Charakter von Basen be vornehmlich wichtig sind:

Amidobenzol oder Anilin $C_6H_5.NH_2$. Es wurde zuerst bei der tr Destillation des *Indigo* beobachtet und nach einer der Indigo lief Pflanzen („Indigofera Anil") wie oben benannt. Später fand man einen regelmässigen Bestandtheil des Steinkohlentheers. Man gewi am vortheilhaftesten (gegenwärtig fabrikmässig) aus *Nitrobenzol*, inden dasselbe mit einem *Wasserstoff* liefernden Gemisch — meist Eisenfeil starker Essigsäure — längere Zeit erwärmt und zuletzt unter Zusat Kalk oder Kalilauge der Destillation unterwirft.

Das Anilin ist eine farblose Flüssigkeit von schwachem eigenthüm [redacted]

Benzylamin $C_7H_9N = C_6H_5.[CH_2.NH_2]$. Wie die Formel ausdrücken soll, nt man an, dass hier nicht in dem „Benzolkern", sondern in der „Seitenkette" thylgruppe) die Substitution vor sich ging. Daraus wird auch erklärlich, dass Benzylamin in seinen Eigenschaften mehr an die Amine der gewöhnlichen hole (§ 964), als an die oben genannten Verbindungen erinnert.

Entsprechendes gilt für die von den übrigen Homologen des Benzols abzunden Amidoverbindungen.

1036. Anilinfarbstoffe. Die in neuerer Zeit so vielfach benutzten infarbstoffe sind die Salze eigenthümlicher Basen, welche entstehen, wenn ein Gemenge von *Toluidin* und *Anilin* mit oxydirenden Mitteln beielt. — Die wichtigsten dieser sehr complicirt zusammengesetzten und r Constitution nach noch wenig bekannten Basen sind das *Rosanilin* und *Mauveïn*.

Rosanilin $C_{20}H_{19}N_3$. Wird ein Gemisch von Anilin und Toluidin (oder sogen. „Anilinöl") mit geeigneten Oxydationsmitteln — am besten Arsenre, Zinnchlorid oder Quecksilberchlorid — erhitzt, so gehen jene unter lust von *Wasserstoff* in Rosanilin über:

$$\underset{\text{Anilin}}{C_6H_7N} + \underset{\text{Toluidin}}{2C_7H_9N} - \underset{\text{Wasserstoff}}{6H} = \underset{\text{Rosanilin.}}{C_{20}H_{19}N_3}$$

Begreiflich erhält man hierbei nicht reines Rosanilin, sondern das arsenige resp. chlorwasserstoffsaure Salz dieser Basis, woraus übrigens durch geeignete etzungen die freie Basis sowohl, als weitere Salze derselben leicht darstellbar — Das Rosanilin selbst erhält man am besten durch Zersetzung seines Essigsalzes mit Ammoniak, wobei es sich in Form eines krystallinischen Niederigs abscheidet.

Das Rosanilin ist in Wasser nur wenig löslich und an sich ohne Farbe. e Salze dagegen sind prachtvoll gefärbt und erscheinen, bei auffallendem t betrachtet, metallglänzend grün, im durchfallenden hochroth. Die ngen sind immer roth und dienen zur Erzeugung der verschiedenen n von „Anilinroth". — Am häufigsten werden benutzt:

Chlorwasserstoffsaures Rosanilin $C_{20}H_{19}N_3.HCl$, gewöhnlich *Fuchsin* geit, in Wasser schwerlöslich, leichter in Alkohol und daraus in rhombischen ln krystallisirend, und sodann **Salpetersaures Rosanilin** $C_{20}H_{19}N_3.NO_3H$ *Azaleïn*, das auch in Wasser leicht löslich ist.

Essigsaures Rosanilin $C_{20}H_{19}N_3.C_2H_4O_2$ bildet ebenfalls leicht lösliche, prächtig bte Krystalle, ist aber leichter veränderlich. —

Durch Erhitzen von Rosanilin mit *Jodäthyl* erhält man eine substituirte Basis: *yl-Rosanilin* $C_{20}H_{16}(C_2H_5)_3N_3$, deren Salze ein prächtiges „Anilinviolett" n. — „Anilinblau" liefern die Salze des *Triphenyl-Rosanilins* $C_{20}H_{16}(C_6H_5)_3N_3$, e Basis beim Erhitzen von Rosanilin mit überschüssigem Anilin entsteht. — ilingrün" (sogen. Jodgrün: $C_{20}H_{16}(CH_3)_3N_3,2CH_3J$) bildet sich, wenn man saures Rosanilin mit Methylalkohol und Jodmethyl zusammen erhitzt, wobei res in die Constitution der Verbindung mit eintritt. (Ein anderes Grün von nicht genau bekannter Zusammensetzung: „Aldehydgrün" genannt, entbei Behandlung von schwefelsaurem Rosanilin mit gewöhnlichem Aldehyd,). — „Anilinbraun" erhält man durch Erhitzen von Anilinblau oder Anilett mit salzsaurem Anilin.

Bei der Darstellung des Rosanilins entsteht nebenbei noch eine andere Basis: *anilin* $C_{20}H_{17}N_3$, welche gleich ihren Salzen Wolle und Seide schön goldfärbt. — *Leukanilin* $C_{20}H_{21}N_3$ nennt man eine farblose (auch farblose Salze nde) Basis, welche durch Einwirkung reducirender Substanzen aus Roin hervorgeht.

Mauveïn $C_{27}H_{24}N_4$, die nächst Rosanilin für die Färberei wichti
der sogen. Anilinbasen, entsteht auf ganz ähnliche Weise wie jenes, w
man Anilinöl (d. i. Anilin plus Toluidin) durch saures chromsaures
oxydirt. Das Mauveïn selbst ist schwarz, gibt aber in seinen Salzen s
purpurviolett färbende Materialien, die unter dem Namen „Anilinpur
Verwendung finden.

Sämmtliche Anilinfarben sind leider nicht in dem Masse beständig,
schön. Giftig sind sie an sich nicht oder nur unerheblich, können aber
greiflicherweise sehr schädlich werden, wenn sie — was sehr oft der
ist — von ihrer Darstellung her *Arsen-* oder *Quecksilber*verbindungen zu
halten. Neuerdings hat man übrigens gelernt, unter Vermeidung j
giftigen Zusätze, durch anderweitige oxydirende Mittel (wenn auch auf e
kostspieligerem Wege) unschädliche Anilinfarben herzustellen.

---

b) Alkoholartige Verbindungen.
(Hydroxylderivate.)

1037. Wie man aus den Kohlenwasserstoffen der Methanreihe die
wöhnlichen Alkohole (§ 951) derart ableiten kann, dass man sich O hinz
fügt oder, was dasselbe besagt, H durch OH (Hydroxyl) ersetzt d
so existiren entsprechende Abkömmlinge auch für die Benzolkohlenwasserst

Mit Ausnahme des Benzols selbst geben dieselben indess nicht n
sondern 2 Reihen solcher sauerstoffhaltigen Verbindungen, welche beziel
lich gleich zusammengesetzt, aber in ihrem Verhalten wesentlich von
ander verschieden sind. Die Glieder der einen Reihe, welche den früher
trachteten Alkoholen völlig entsprechen, bezeichnet man als „aromatis
Alkohole"; die (damit isomeren) der andern, welche mehr den Chara
schwacher Säuren, als den von Alkoholen besitzen, werden „Phenole"
[redacted]

ure, heisst auch wohl *Phenylsäure* (weniger passend: „Phenylalkohol")*) er „Steinkohlenkreosot".

Das Phenol kann aus *Benzol* (durch Behandlung mit Schwefelsäure, darauf gendes Schmelzen mit Aetzkali und Destillation des Rückstands mit Säuren) nstlich dargestellt werden. Auch bildet es sich in geringer Menge zuweilen im ganismus, der es alsdann mit dem Harn ausscheidet.

Im Grossen wird es stets aus dem Steinkohlentheer gewonnen. Die ischen 150 bis 200° überdestillirenden Antheile des Steinkohlentheeröls 1030) sind vorzugsweise reich daran und kommen als „rohe Carbolure" in den Handel. Diese enthält durchschnittlich 10 — 25 pCt. wirkhes Phenol.

Um dasselbe rein zu erhalten, schüttelt man rohe Carbolsäure mit Kali- oder tronlauge, welche das Phenol auflöst, ohne auf die begleitenden Kohlenwasserffe etc. einzuwirken. Die (von der nach kurzer Reihe zu oberst sich sammeln Kohlenwasserstoffschicht getrennte) Lösung scheidet auf Zusatz von Salzsäure henol wieder aus, das sodann durch mehrfache Destillation weiter gereinigt wird. hliesslich kühlt man stark ab, um das Phenol zum Erstarren zu bringen und es rch Auspressen und nochmalige Destillation von den letzten Antheilen fremder bstanzen zu befreien.

Das reine Phenol krystallisirt in langen farblosen Nadeln, schmilzt bei ,5° und siedet bei 182°. Es hat das spec. Gew. 1,066 und ist in Wasser r wenig, dagegen leicht in Alkohol löslich. Riecht eigenthümlich rauchtig (ähnlich dem Kreosot, s. u.), schmeckt scharf brennend, wirkt sehr end und schon in geringer Menge höchst fäulnisswidrig, da es zumal für dere Organismen ein heftiges Gift ist. Nicht ganz reine Carbolsäure ist istens von röthlicher Färbung und färbt sich an der Luft immer dunkler. s Phenol ertheilt Eisenoxydsalzen violette, mit Salzsäure befeuchtetem chtenholz eine schön blaue Färbung. — Dient vielfach zu medicinischen ecken (zumal äusserlich, bei Wunden etc.), sowie in der Farbenindustrie; ch häufiger benutzt man die rohe Carbolsäure zum Desinficiren, zum nserviren des Holzes u. s. w. — Als schwache Säure gibt das Phenol mit n stärkeren Basen wirkliche Salze.

Carbolsaures Kalium, Phenolkalium $C_6H_5.OK$ entsteht beim Auflösen von Phenol Kalilauge, krystallisirt in feinen Nadeln, wird aber schon durch Kohlensäure mählig zersetzt. — Als eine andererseits den Alkoholen sich nähernde Substanz t das Phenol auch mit Säuren Verbindungen, die sich den Estern der kohole (§ 961) vergleichen lassen.

Die übrigen Phenole, d. h. die dem gewöhnlichen Phenol homologen Verdungen stehen zu jenem in ähnlichem Verhältniss, wie die höheren Kohlenwasserstoffe zu dem Benzol und werden dementsprechend benannt. — Das dem uol (Methylbenzol) zugehörige

Methylphenol $C_7H_8O = C_6H_4(OH).CH_3$ führt gewöhnlich den Namen *Kresol* l existirt in 3 verschiedenen Modificationen. Es findet sich ebenfalls im Steinhlentheer und lässt sich aus Toluol künstlich darstellen. — Das von dem hlenwasserstoff Cymol (§ 1031) abzuleitende

Thymol $C_{10}H_{14}O$ (= *Methylpropylphenol* $C_6H_3(OH).CH_3.C_3H_7$) findet sich im ymianöl und einigen anderen ätherischen Oelen fertig gebildet, krystallisirt farblosen Tafeln, besitzt einen starken Thymiangeruch, stechend aromatischen chmack und dient bisweilen statt der Carbolsäure zu chirurgischen Zwecken. uerdings auch zum Conserviren des Fleisches empfohlen.)

*) Der Benzolrest C_6H_5 führt, als Radical betrachtet, die Bezeichnung henyl".

Kreosot (wörtlich: „Fleischerhalter") nennt man eine aus : zu gewinnende, durchdringend rauchartig riechende Flüssigkeit, Hauptsache nach ein Gemisch von Carbolsäure und anderen Phe stellt. Das Kreosot besitzt daher gleichfalls stark fäulnisswid schaften und wird in ähnlicher Weise benutzt wie Carbolsäure. Di und zugleich conservirende Wirkung des Rauches rührt eben v her, das zumal beim Verbrennen von nassem Holz reichlich auft der rohe Holzessig (§ 971[b]) verdankt seine conservirenden Ei darin enthaltenem Kreosot.

Substituirte Phenole. Wie in den Kohlenwasserstoffen selbst, s noch in den Phenolen eine Substitution von Wasserstoff durch El Radicale stattfinden. Am meisten Interesse bieten die Nitroderivat diesen speciell

Trinitrophenol, Pikrinsäure $C_6H_2(NO_2)_3.OH$. Die Verbindung wird : dargestellt, indem man Phenol behutsam in starke Salpetersäure (nachher einige Zeit kocht; sie entsteht übrigens auch aus allen dem : stehenden und noch vielen anderen organischen Stoffen, wenn n Salpetersäure behandelt. — Die Pikrinsäure bildet glänzend gelbe K sehr bitterem Geschmack und giftiger Wirkung. Sie ist in kaltem wenig, leichter in heissem auflöslich und dient als geschätztes Fä besonders für Seide. — Vorsichtig erwärmt, lässt sie sich ohne Zer flüchtigen, bei raschem Erhitzen verpufft sie. Ihre Salze explo leichter, brennen ähnlich wie Schiesspulver ab und dienen mitunt gemischen.

1039. Zweiatomige Phenole. Durch Ersetzung zweier atome des *Benzols* durch Hydroxylgruppen ergeben sich 3 is bindungen von der Zusammensetzung $C_6H_6O_2 = C_6H_4(OH)_2$, *Brenzcatechin*, *Resorcin* und *Hydrochinon* nennt und als „zweiatomi betrachtet.

Brenzcatechin bildet einen Bestandtheil gewisser Pflanzenextrac sogen. „Kino" und ist auch in den Blättern mehrerer Gewächse ı [redacted]

zweiatomigen Phenolen des *Toluols* ist nur eines näher bekannt, näm-

$C_7H_8O_2 = C_6H_3(OH)_2CH_3$. Es findet sich in verschiedenen Flechten hlich der Gattungen Roccella und Lecanora) theils fertig gebildet, theils es daraus bei trockener Destillation durch Zersetzung eigenthümlicher äuren (so der *Evernsäure* $C_{17}H_{16}O_7$). Am bequemsten erhält man es melzen von Aloëextract mit Aetzkali. — Es krystallisirt (mit $1H_2O$) in Prismen, ist leicht löslich und schmelzbar und in höherer Temperatur flüchtig. Mit Eisenchlorid färbt es sich schön blauviolett. — Lässt ammoniakalische Lösung von Orcin an der Luft stehen, so bildet eigenthümliche stickstoffhaltige Verbindung:

n $C_7H_7NO_3$ in Form eines rothbraunen Niederschlags. Derselbe löst Vasser sehr wenig, dagegen mit schön rother Färbung in Alkohol und och in alkalischen Flüssigkeiten. Mit Metallsalzen versetzt, geben diese purpurrothe Niederschläge („Farblacke" § 699), die unter den Namen , Persio etc. in der Färberei Anwendung finden. Im Grossen werden ffe direct aus Flechten erzeugt, indem man solche, mit Kalk und kwasser (oder faulendem Harn) vermischt, längere Zeit der Luft aus- Aehnlich wird der bekannte **Lackmus** gewonnen (hauptsächlich aus tartarea), der ebenfalls zum Orceïn in naher Beziehung zu stehen insichtlich seiner Constitution aber noch nicht genauer erforscht ist.

). **Dreiatomiger Phenole** kennt man nur 2, nämlich die von *Benzol* eitenden und unter sich isomeren Verbindungen *Pyrogallin* und *cin*: $C_6H_6O_3$ oder $C_6H_3(OH)_3$.

gallin (*Pyrogallol*, *Pyrogallussäure*) entsteht, wenn *Gallussäure* (s. d.) oder mit Wasser auf etwa 200° erhitzt wird. Gewöhnlich gewinnt Verbindung durch vorsichtiges Erhitzen eines Extractes von Gall- (welche Gallussäure enthalten), wobei sie in glänzenden, weissen n sublimirt. Die in Wasser leicht lösliche Substanz verhält sich, Name besagt, als eine (schwache) Säure, die übrigens Lackmus het, dagegen stark bitter schmeckt und giftig wirkt. Mit Eisen- zen gibt sie eine schwarzblaue, mit Eisenoxydsalzen eine dunkel- Färbung. Die Pyrogallussäure oxydirt sich sehr leicht, unter Er- dunkel gefärbter Produkte. — Vermöge ihrer Eigenschaft edle aus gewissen Verbindungen zu reduciren, findet sie in der Photo- Anwendung (§ 838). — Eine Lösung von Pyrogallussäure in Kali- sorbirt (unter Braunfärbung) äusserst rasch Sauerstoff und wird da- g gebraucht, um bei der Analyse von Gasgemengen den Sauerstoff nen.

oglucin findet sich unter den Produkten, die man erhält, wenn Harze den Alkalien geschmolzen werden. Es bildet (mit $2H_2O$) rhombische von süssem Geschmack, lässt sich schmelzen und sublimiren und färbt Eisenchlorid violett.

. **Phenolfarbstoffe.** Neuerdings findet man im Handel eine Reihe von n, die durch Erhitzen von *Phenol* mit verschiedenen Säuren dargestellt n ihrer chemischen Constitution aber erst unvollständig erforscht sind. schön gelbroth färbende „Aurin" oder „Corallin", durch Erhitzen ol mit Oxalsäure und Schwefelsäure zu gewinnen, enthält als wirksamen eil

säure $C_{20}H_{16}O_3$, eine in rothen Prismen mit grünem Metallreflex kry- de, in Wasser unlösliche, in Alkohol aber und Säuren sich lösende

Verbindung. — Farbstoffe von ähnlicher Schönheit („Fluoresceïn", „Eosin", leïn" u. a.) ergeben sich aus den Produkten der Einwirkung von Pheno *Phtalsäure* (s. d.).

---

(2) Eigentliche Alkohole.

1042. Die aromatischen Alkohole sind zwar den Phenolen isome wesentlich davon verschieden, da sie sich in ihren Eigenschaften den betrachteten Alkoholen anschliessen. Es zeigt sich dies namentlich i Verhalten gegen Oxydationsmittel, welche, ganz entsprechend früheren Erfahrungen (§§ 970; 986), Umwandlung erst in Aldehyde u dann in Säuren bewirken. — Man kennt hauptsächlich nur 1 atomige hole. — Unmittelbar von *Benzol* sich ableitende sind aus theore Gründen undenkbar (§ 1037). — Am bekanntesten ist der (dem *Toluol* hörige) sogenannte

Benzylalkohol $C_7H_8O = C_6H_5.CH_2.OH$. Man hat ihn zuerst a Peru- und Tolubalsam dargestellt (worin esterartige Verbindung betreffenden Alkoholradicales enthalten), gewinnt ihn aber leicht *Bittermandelöl* (C_7H_6O) durch Zusammenbringen mit Natriumamalga Wasser. Das Bittermandelöl, seinem Charakter nach ein „Aldehyd" (s. geht einfach durch *Wasserstoff*aufnahme in den entsprechenden Alkoho — Der Benzylalkohol ist eine farblose, in Wasser unlösliche Flüssigk schwachem, angenehmem Geruch, dem spec. Gew. 1,06, siedend bei 20 erst in starker Kälte erstarrend. Durch Oxydation liefert er leicht Bittermandelöl und schliesslich *Benzoësäure* (s. d.).

Tolylalkohol $C_8H_{10}O$ (in verschiedenen Isomeren bekannt) steht zu den in gleichem Verhältniss wie Benzylalkohol zu Toluol und ist dem ähnlich.

Cuminalkohol $C_{10}H_{14}O$ ergibt sich aus Römisch-Kümmelöl (

[redacted]

d z. B. durch Speichel bewirkt, oder leichter noch, wenn man Salicin mit sser und *Emulsin* (einem fermentartigen Bestandtheil der Mandeln) gelinde ermt. — Das Saligenin krystallisirt in perlmutterglänzenden Tafeln, schmilzt ht, sublimirt unzersetzt und ist in Wasser sehr löslich. Mit Oxydationsmitteln andelt liefert es *Salicylsäure* (s. w. u.).

c) Aldehyde.

1044. Sie erinnern im Verhalten an die Aldehyde der Fettsäurereihe 986) und stehen ihrer Zusammensetzung nach in der Mitte zwischen aromatischen Alkoholen und den demnächst zu betrachtenden Säuren.

Benzaldehyd, Bittermandelöl C_7H_6O. Diese Verbindung kann auf veriedene Weise künstlich erhalten werden, z. B. durch gemässigte Oxydation *Benzylalkohols* (§ 1042), oder durch geeignete Reduction der *Benzoësäure* u.). Von besonderem Interesse ist ihre Entstehung in den bitteren ndeln. Diese enthalten keineswegs Bittermandelöl in fertigem Zustand, d aber zwei Stoffe (Amygdalin und Emulsin), welche bei Gegenwart geender Mengen von *Wasser* die Bildung desselben veranlassen: Das *Amyga* (zu der später zu betrachtenden Gruppe der Glycoside oder „Zuckerner" gehörig) wird, wenn genügend Wasser zugegen ist, durch das fertartig wirkende *Emulsin* gespalten in *Traubenzucker*, *Blausäure* und *ermandelöl*. — Daher erklärt es sich, dass der charakteristische Bitterdelgeruch erst hervortritt, wenn man die Kerne mit Wasser befeuchtet, . zerbeisst. Genau wie bittere Mandeln verhalten sich die Kerne noch erer Steinfrüchtler, z. B. der Pflaumen, Aprikosen etc., sowie die Blätter Kirschlorbeers (Prunus laurocerasus).

Zur Gewinnung des Bittermandelöls werden die zerquetschten Kerne, mit ser befeuchtet, kurze Zeit sich selbst überlassen und dann destillirt. Mit den serdämpfen geht das flüchtige Oel nebst Blausäure über. Dieses rohe (seines säuregehalts wegen sehr giftige) Bittermandelöl lässt sich reinigen, indem es mit einer Lösung von *saurem schwefligsaurem Natrium* schüttelt, womit es h Art der Aldehyde überhaupt, § 986) eine gut krystallisirende Verbindung eht. Diese ist leicht von Blausäure zu befreien und durch Destillation mit derart wieder zersetzbar, dass reines Bittermandelöl übergeht.

Das Bittermandelöl ist eine farblose Flüssigkeit von 1,043 spec. Gew., i 180° siedend. Es löst sich in etwa 30 Th. Wasser, weit leichter in kohol und Aether. Der Geruch der reinen Verbindung ist angenehm arotisch, zugleich an Blausäure erinnernd, von welcher befreit das Oel übrigens ine giftigen Eigenschaften besitzt. — Schon an der Luft oxydirt sich das ttermandelöl bald zu *Benzoësäure*, die allmählig auskrystallisirt. Rascher folgt diese Umwandlung durch Oxydationsmittel.

In Berührung mit Kalilauge verwandelt sich das Bittermandelöl allmählig eine krystallinische, geruchlose Masse von unveränderter procentischer Zusammensetzung. Diese *Benzoïn* genannte Substanz scheint eine polymere Modifition des Bittermandelöls zu sein. (Formel wahrscheinlich $C_{14}H_{12}O_2$).

Dem Bittermandelöl in seinen Eigenschaften nahestehend sind die homologen rbindungen: *Tolylaldehyd* C_8H_8O und *Cuminaldehyd* $C_{10}H_{12}O$; letzterer ein Bestandtheil des Römisch-Kümmelöls (§ 1042).

Salicylaldehyd $C_7H_6O_2$ (früher *salicylige Säure* genannt) findet sich tig gebildet in gewissen Spiraea-Arten und den auf Weiden lebenden ferlarven der Gattung Chrysomela. Es ist ein farbloses, in Wasser wenig

lösliches Oel von eigenthümlich aromatischem Geruch und 196° Siedetemperat — Durch oxydirende wird es in *Salicylsäure* (s. u.), durch reducirende Mit in *Saligenin* (§ 1043) verwandelt.

Salicylaldehyd steht zu der **zweiatomigen** Verbindung *Saligenin* in ähnlic Beziehung, wie das Bittermandelöl zu dem **einatomigen** Benzylalkohol (s. d. h. in beiden Fällen besitzt der betreffende Aldehyd einen Mindergehalt von H_2 Durch gemässigte Oxydation lässt sich dem Saligenin Wasserstoff entziehen u Salicylaldehyd künstlich erzeugen (bei weiterer Einwirkung entsteht Salicylsäu

d) Aromatische Säuren.

Die Zahl der aus der Benzolreihe abzuleitenden Säuren ist eine ungem grosse. Da die meisten kein praktisches Interesse bieten, ihre theoretisc Beziehungen zu den aromatischen Kohlenwasserstoffen, Alkoholen etc. aber v fach ganz ähnliche sind, wie wir solche schon früher kennen lernten, so dür wir uns hier auf eine Auswahl der vorzüglichsten Repräsentanten beschränk

Einbasische Säuren.

1045. *Benzoësäure* $C_7H_6O_2$ findet sich fertig gebildet in gewissen wo riechenden Harzen und Balsamen*), vorab im **Benzoëharz**, sodann im Pe und Tolubalsam; in kleiner Menge aber auch in einheimischen Gewächs z. B. im Waldmeister. (Zuweilen — nämlich in Folge der Zersetzung v *Hippursäure* — wird sie im Harn abgesondert, besonders bei pflanzenfress den Thieren, s. w. u.)

Sie bildet sich durch **Oxydation** vieler aromatischer Verbindungen. se leicht z. B. aus dem *Bittermandelöl* (§ 1044); ferner aus *Toluol* und Hom logen desselben (nicht aus Benzol) durch Behandlung mit Oxydation mitteln. — Zur Darstellung dient gewöhnlich das Benzoëharz, aus dem vorsichtigem Erhitzen die Säure absublimirt.

Zweckmässig wird hierbei das Sublimirgefäss mit einer Lage Fliesspap überspannt, welches gleichzeitig entstehende **ölige** Produkte zurückhält und die Dämpfe der Benzoësäure hindurchlässt; letztere verdichtet man am beste

[redacted]

Dampfförmig durch ein glühendes Rohr geleitet, oder mit Aetzkalk rhitzt, spaltet sich die Benzoësäure in *Kohlendioxyd* und *Benzol*:

$$C_7H_6O_2 \quad = \quad CO_2 \; + \; C_6H_6.$$

Die *Benzoësäure* steht daher zu dem *Benzol* in einer ähnlichen Beziehung wie twa die *Essigsäure* zum *Grubengas* (§ 925). Die Structurtheorie betrachtet sie als Benzol", in welches an Stelle eines Wasserstoffatoms die Carboxylgruppe CO_2H ingetreten ist, und bezeichnet dies durch die Formel $C_6H_5.CO_2H$. — Bei vielen ersetzungsweisen der Benzoësäure bleibt übrigens ein sauerstoffhaltiger Rest C_7H_5O („*Benzoyl*") unverändert erhalten: so in dem *Benzoylchlorid* $C_7H_5O.Cl$ und n dem *Benzoësäureanhydrid* $(C_7H_5O)_2O$; letzteres könnte daher auch als „Benzoyloxyd", die Benzoësäure selbst als „Benzoylhydroxyd" aufgefasst werden.

Durch geeignete Ersetzungen eines oder mehrerer Wasserstoffatome erhält man zahlreiche „substituirte Benzoësäuren", z. B. *Chlor-, Brom-, Jodbenzoësäure, Nitro-* und *Dinitrobenzoësäure, Mono-, Di-* und *Triamidobenzoësäure* und eine ganze Reihe gemischter Substitutionsprodukte. Da ferner fast alle diese Derivate in verschiedenen Isomeren existiren, so gewinnt man hieraus schon ein Bild von der Mannigfaltigkeit der aromatischen Säuren. —

Das für die Benzoësäure gesagte gilt im wesentlichen auch für die homologen Glieder: *Toluylsäure* $C_8H_8O_2$, *Xylylsäure* $C_9H_{10}O_2$ etc., welche in ihren äusseren Eigenschaften jener sehr nahe kommen. Während aber nur 1 Benzoësäure existirt, kennt man nicht weniger als 3 isomere Toluylsäuren, 3 (von theoretisch möglichen) Xylylsäuren — und da von allen diesen entsprechende Substitutionsprodukte dargestellt werden können, so steigert sich hier die Zahl der abzuleitenden Säuren ganz ausserordentlich.

1046. Als einer zur Benzoësäure in naher Beziehung stehenden, sehr interessanten Verbindung gedenken wir der

Hippursäure $C_9H_9NO_3$. Sie findet sich nicht blos im Harn der Pferde (woher der Name entlehnt), sondern in dem wohl sämmtlicher pflanzenfressenden Säugethiere, zumal der Wiederkäuer.

Bei reiner Fleischnahrung scheint sie gänzlich zu fehlen, bei gemischter Ernährung (vom Menschen z. B.) wird sie nur in geringer Menge abgesondert. Welche Nahrungsbestandtheile die eigentliche Ursache der Hippursäurebildung abgeben, ist noch nicht sicher ermittelt, obschon z. B. feststeht, dass nach dem Genuss von *Benzoësäure*, *Chinasäure* etc. die Menge der ausgeschiedenen Hippursäure sich steigert.

Um die Hippursäure aus dem Harn von Pferden, Rindern u. a. zu gewinnen, braucht man nur die (zweckmässig vorher etwas eingedampfte) Flüssigkeit mit Salzsäure sauer zu machen, worauf sich nach einigem Stehen Krystalle abscheiden, die durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus heissem Wasser, nöthigenfalls unter Zusatz von Thierkohle, farblos und rein zu erhalten sind.

Die Hippursäure bildet lange, nadel- oder säulenförmige, stark glänzende Krystalle, schmilzt in gelinder Wärme und zersetzt sich in höherer Temperatur (wobei u. a. *Benzoësäure* und *Blausäure* auftreten). Sie erfordert 600 Th. kaltes Wasser zur Lösung, weit weniger heisses, in Alkohol ist sie gleichfalls auflöslich. — Sie verhält sich als schwache, 1 basische Säure und gibt meist lösliche Salze. Beim Kochen mit stärkeren Säuren, ebenso mit Alkalien spaltet sie sich in *Glycocoll* (§ 984) und *Benzoësäure*, daher sie sich zur Gewinnung der letztern eignet (s. o.).

Obigem Verhalten zufolge betrachtet man die Hippursäure ihrer chemischen

Constitution nach als *Benzoyl-Glycocoll*, d. i. als Glycocoll, in welchem 1 Wa stoffatom durch den Benzoësäurerest C_7H_5O („Benzoyl") ersetzt ist:

$C_2H_5NO_2$	$C_2H_4NO_2.C_7H_5O$
Glycocoll	*Benzoyl-Glycocoll* (*Hippursäure*).

1047. ***Salicylsäure*** $C_7H_6O_3$ findet sich frei in den Blüthen von Spir ulmaria; als *Salicylsäure-methyläther* in dem sogen. Wintergrünöl (Gaultheria procumbens), einem zumal in England gebräuchlichen w riechenden Mittel. Wird dasselbe mit Kalilauge gekocht, so bildet Methylalkohol und salicylsaures Kalium, woraus die Säure selbst leicht scheidbar ist. — Vortheilhafter gewinnt man sie (und zwar gegenwä fabrikmässig), indem man *Phenol* und *Kohlendioxyd* bei Gegenwart von *Nat* zusammenwirken lässt.

Das zunächst entstehende *Phenolnatrium* (s. § 1038) geht durch Absor von Kohlendioxyd in *salicylsaures Natrium* über, indem sich zugleich Phenol wi abspaltet:

$$2C_6H_5.ONa + CO_2 = C_7H_4O_3Na_2 + C_6H_5.OH$$

Phenolnatrium — *Kohlendioxyd* — *salicylsaur. Natrium* — *Phenol.*

Sonst kann die Säure noch auf verschiedene Weise erhalten wer beispielsweise durch Oxydation des *Saligenins* (§ 1043) oder des *Salicylald* (§ 1044).

Die Salicylsäure ist in Wasser nur sehr wenig löslich und wird ihren Salzen durch stärkere Säuren als weisses Pulver gefällt. Aus heis Wasser oder aus Alkohol, worin sie sich reichlicher löst, erhält man sie schönen farblosen Prismen oder Nadeln krystallisirt. Sie schmilzt in Wärme und kann bei behutsamem Erhitzen unzersetzt sublimirt wer rasch erhitzt spaltet sie sich geradauf in *Kohlendioxyd* und *Phenol*. wässrige Lösung wird selbst in starker Verdünnung durch Eisenchl violett gefärbt. — Die Salicylsäure hat in neuerer Zeit grosse Bedeut [redacted]

In naher Beziehung zur Salicylsäure (oder doch zu einer ihrer Isomeren, s. o.) ist die stickstoffhaltige Verbindung

Tyrosin $C_9H_{11}NO_3$. Man hat es in einzelnen Organen des Thierkörpers aufgefunden, sehr allgemein aber entsteht es bei Zersetzungen eiweissartiger Stoffe (wobei sich zugleich auch *Leucin* bildet, § 984). So findet es sich in faulendem Käse etc. und erzeugt sich, wenn auch in relativ nur geringer Menge beim Kochen von Eiweisssubstanzen, Hornspänen, Haut u. s. w. mit starken Säuren.

Die Verbindung krystallisirt in feinen seideglänzenden Nadeln, ist in kaltem Wasser und Alkohol schwierig, in heissem ziemlich leicht löslich, ebenso auch in Säuren oder alkalischen Flüssigkeiten. Beim Erhitzen zersetzt sie sich und riecht dabei nach verbranntem Horn. — Mit salpetersaurer Quecksilberlösung erzeugt es eine schön rothe Färbung, welche zur Erkennung des Tyrosins geeignet ist.

Mit der Salicylsäure homolog sind u. a. die *Mandelsäure* $C_8H_8O_3$ und *Phloretinsäure* $C_9H_{10}O_3$; erstere lässt sich unter gewissen Bedingungen aus *Bittermandelöl* darstellen, letztere ist ein Zersetzungsprodukt des später zu betrachtenden *Phloretins*. — Isomer mit der Phloretinsäure ist die im Steinklee (Melilotus officinalis) fertig enthaltene *Melilotsäure*.

1048. Durch Schmelzen vieler Harze mit Aetzkali erhält man die

Protocatechusäure $C_7H_6O_4$, deren wir nur insoweit gedenken, als sie zu den „Dioxybenzoësäuren" gehört, wovon mehrere isomere existiren, und welche zu Salicylsäure in ähnlichem Verhältniss stehen, wie diese zur Benzoësäure:

Benzoësäure	$C_7H_6O_2$	oder	$C_6H_5.CO_2H$	
Salicylsäure	$C_7H_6O_3$	oder	$C_6H_4(OH)\,CO_2H$	(„*Oxybenzoësäure*")
Protocatechusäure	$C_7H_6O_4$	oder	$C_6H_3(OH)_2CO_2H$	(„*Dioxybenzoësäure*")*)

Mehr Interesse als übrigens die Säure selbst bietet ein (ätherartiges) Derivat der Protocatechusäure: *Vanillin* $C_8H_8O_3$, welches den angenehmen Geruch der Vanille hervorbringt und daraus oft schon freiwillig in kleinen glänzenden Krystallen sich absondert. Neuerdings ist es gelungen, diese werthvolle Substanz künstlich darzustellen und zwar durch Oxydation des im Safte der Nadelhölzer verbreiteten *Coniferins*. —

Homolog mit der vorigen sind die Orsellinsäure $C_8H_8O_4$ und die Everninsäure, Veratrumsäure, beide von der Zusammensetzung $C_9H_{10}O_4$.

Orsellinsäure $C_8H_8O_4$ bildet sich durch Umwandlung gewisser Flechtenstoffe: Nämlich der in Roccella- und Lecanora-Arten enthaltenen *Lecanorsäure* $C_{16}H_{14}O_7$ und des *Erythrins* $C_{20}H_{22}O_{10}$ (einer ebenfalls in Flechten vorkommenden esterartigen Verbindung der Orsellinsäure), wenn dieselben mit starken Basen gekocht werden.

Everninsäure $C_9H_{10}O_4$ geht gleichfalls aus Flechten hervor und zwar durch Zersetzung der in Evernia prunastri vertretenen *Everninsäure* $C_{17}H_{16}O_7$. — Die isomere

Veratrumsäure findet sich in den Samen des Sabadills (Veratrum Sabadilla). — Alle die genannten Säuren sind ungefärbte, krystallisirbare, mehr oder minder leicht lösliche Substanzen.

1049. *Gallussäure* $C_7H_6O_5$ (= „*Trioxybenzoësäure*", s. o.) ist schon seit lange als ein Bestandtheil der Galläpfel bekannt, in welchen sie (neben grösseren Mengen von *Gerbsäure*) im freien Zustand enthalten ist. Sie findet sich übrigens im Pflanzenreich allgemeiner verbreitet und zwar stets in

---

*) Gleich hier mag bemerkt sein, dass sich diese Reihe noch weiter fortsetzt; „Trioxybenzoësäure": die *Gallussäure* $C_7H_6O_5 = C_6H_2(OH)_3CO_2H$ soll weiter unten besprochen werden.

Gemeinschaft mit Gerbstoffen, zu denen sie, wie sich später ergeb in naher Beziehung steht.

Man gewinnt die Gallussäure in der Regel aus Galläpfelgerbsäure man diese — oder auch einfach zerstossene Galläpfel — mit befeuchtet einige Wochen sich selbst überlässt, und zuletzt die gesch Masse mit kochendem Wasser auszieht. (Zu demselben Resultat gelan rascher, wenn man gereinigte Gerbsäure mit verdünnter Salz- oder S säure zum Sieden erhitzt.) — Die in kaltem Wasser nur wenig, in leicht lösliche Gallussäure krystallisirt beim Erkalten in zarten, seideg den Nadeln oder grösseren farblosen Prismen (mit $1 H_2O$). Sie röthe mus und besitzt einen säuerlichen, etwas zusammenziehenden Ges Auf thierische Haut ist sie (im Gegensatz zu den Gerbsäuren) ohne W

Die Salze dieser 4atomigen, aber 1basischen Säure sind im trock stand oder in saurer Lösung beständig, in alkalischer ziehen sie (der Pyrogallussäure) rasch Sauerstoff an und färben sich braun. Gall erzeugt (wie die später zu betrachtenden Gerbsäuren) mit *Eisenoxy* einen schwarzblauen Niederschlag; Eisenoxydulsalze färben sich dan in dem Masse, als an der Luft Oxydation eintritt. — Aus Gold- oder verbindungen wird durch Gallussäure das Metall reducirt; sie finde ähnliche Anwendung wie *Pyrogallussäure*. Letztere entsteht unter Abs von Kohlendioxyd, wenn die Gallussäure auf etwas über 200° erhitz (Vergl. § 1040.)

Ein anderes Zersetzungsprodukt: die *Rothgallussäure* oder *Rufiga* $C_7H_4O_4 + H_2O$ bildet sich, wenn man Gallussäure in concentrirter Schwe auflöst, gelinde erwärmt und nach dem Erkalten Wasser hinzufügt. Sie sich als rothbraunes Pulver ab, welches beim Erhitzen in zinnoberrothen sublimirt und in der Färberei Anwendung findet.

1050. Eine weitere einbasische Säure (von noch nicht näher ern Constitution, aber jedenfalls zu den vorigen in näherer Beziehung stehend) *Chinasäure* $C_7H_{12}O_6$, ein Bestandtheil der Chinarinden, in welchen si

[redacted]

auch bei Oxydationen der Benzoësäure und selbst des Benzols). — Die Phtalsäure krystallisirt in farblosen Blättchen oder Prismen, die in heissem Wasser, in Alkohol und Aether leicht löslich sind. Sie schmilzt gegen 180° und zerfällt sodann in Wasser und *Phtalsäureanhydrid* $C_8H_4O_3$. Mit Aetzkalk erhitzt, spaltet sich die Phtalsäure in *Benzoësäure* und *Kohlensäure* (bei höherer Temperatur in *Benzol* und *Kohlensäure*).

Durch Einwirkung von Phtalsäure oder Phtalsäureanhydrid auf Phenole bilden sich eigenthümliche Verbindungen: **Phtaleïne** genannt, die sich durch lebhafte Färbung auszeichnen und theilweise praktisch benutzt werden (vergl. § 1041). So erhält man aus Phtalsäureanhydrid und *Pyrogallussäure* das braunroth und blau schillernde *Galleïn*; aus Phtalsäureanhydrid und *Resorcin* (§ 1039) das *Fluoresceïn* $C_{20}H_{12}O_5$, dessen dunkelbraune Krystalle sich in Ammoniak zu einer prachtvoll roth und grün schillernden Flüssigkeit lösen. Ein *brom*-substituirtes Fluoresceïn ist das neuerdings im Handel verbreitete, schön rothe *Eosin* $C_{20}H_8Br_4O_5$; ein weiterer Abkömmling des Galleïns der schön blaue Farbstoff *Cöruleïn* u. s. w. — Mit gewissen Reductionsmitteln (Zinkstaub) behandelt, verlieren die Phtaleïne ihre Färbung, indem sie in farblos krystallisirende Verbindungen: sogen. **Phtaline** übergehen.

1052. Eine andere mehrbasische (wahrscheinlich 6 basische) Säure ist die *Mellithsäure, Honigsteinsäure* $C_{12}H_6O_{12}$ oder $C_6(CO_2H)_6$. Sie findet sich in dem Mineral Honigstein, welcher aus dem *Aluminium*salz dieser Säure besteht, hin und wieder in Braunkohlenlagern vorkommt und wahrscheinlich ein Produkt langsamer Verwesungsvorgänge ist. — Durch Erhitzen mit Ammoniak lässt sich der Honigstein in (Aluminiumhydroxyd und) lösliches mellithsaures Ammonium umsetzen, aus dem man sodann beliebige andere Salze und die Säure selbst darstellen kann. Diese ist aber auch künstlich zu erhalten, und zwar durch Oxydation von Steinkohle oder Graphit mittelst übermangansaurer Salze, oder auch durch lang anhaltendes Kochen von Holzkohle mit Salpetersäure.

Die Mellithsäure bildet farblose, seideglänzende Nadeln, ist in Wasser und Alkohol löslich und verhält sich als starke und (wie obige Darstellung lehrt) sehr beständige Säure. Für sich erhitzt, zerfällt sie übrigens in Wasser und das Anhydrid $C_{10}H_2O_6$ einer (4 basischen) sogen. *Pyromellithsäure* $C_{10}H_6O_8$; mit Aetzkalk geglüht gibt sie *Kohlensäure* und *Benzol*. — Durch Erhitzen von *mellithsaurem Ammonium* erhält man verschiedene Produkte, unter welchen das sogen. *Paramid* $C_{12}H_3N_3O_6$ dadurch merkwürdig ist, dass es in seinen äusseren Eigenschaften an plastischen Thon erinnert und z. B. beim Anhauchen den charakteristischen „Thongeruch" entwickelt.

Ungesättigte Benzolderivate.

1053. Sämmtliche bisher betrachteten aromatischen Verbindungen liessen sich mehr oder minder direct auf die Kohlenwasserstoffe der Benzolreihe zurückführen. Die Benzolreihe selbst aber konnten wir derart entwickeln, dass wir Reste anderweitiger Kohlenwasserstoffe in die Constitution des Benzols eintretend dachten. Diese *Wasserstoff* im Benzol ersetzenden Gruppen waren bisher *Methyl*, *Aethyl* etc. (s. § 1031), also m. a. W. Reste der gesättigten Kohlenwasserstoffe der Methanreihe (§§ 922; 948). Letzteres gab Veranlassung, die Bezeichnung „gesättigte Benzolderivate" auch auf die betreffenden Abkömmlinge zu übertragen.

Demgegenüber existiren nun auch, wennschon minder zahlreiche Verbindungen, die man sich dadurch entstanden denkt, dass Reste der ungesättigten Kohlenwasserstoffe: *Aethylen*, *Propylen* etc. (§ 988), ferner von *Acetylen* (§ 993) an Stelle von Wasserstoff in die Constitution des Benzols eingehen. Die so sich ergebenden Substanzen nebst ihren Abkömmlingen werden hiernach als „ungesättigte Benzolderivate" zusammengefasst. — Nachstehendes Beispiel mag die Herleitung eines „gesättigten" [1] und eines „ungesättigten Derivates" [2] schematisch erläutern:

$$\underset{\textit{Benzol}}{C_6H_6} + \underset{\textit{Aethan}}{C_2H_6} - H_2 = \underset{\textit{Aethylbenzol (Xylol)}}{C_6H_5.C_2H_5}$$

$$\underset{\textit{Benzol}}{C_6H_6} + \underset{\textit{Aethylen}}{C_2H_4} - H_2 = \underset{\textit{Aethenylbenzol (Styrol)}}{C_6H_5.C_2H_3}$$

1054. Von hierher gehörigen **Kohlenwasserstoffen** verdient nähe trachtung nur das

Styrol C_8H_8 oder $C_6H_5.C_2H_3$. Es ist als *Aethenylbenzol* aufzufassen aber auch mit den Namen „Vinylbenzol", „Phenyläthylen" oder „Styrolen" bel Findet sich in dem flüssigen Storax (Saft von Liquidambar orientale) un daraus durch Destillation mit Sodalösung gewonnen. Es entsteht aus der *säure* (s. u.) durch Erhitzen mit Kalk, ferner bei trockner Destillation des Drachenbluts und erscheint spurenweise auch im Steinkohlentheer. – Styrol ist eine farblose, stark lichtbrechende, brennbare Flüssigkeit von ang aromatischem Geruch, dem spec. Gew. 0,924 und 146° Siedepunkt, wird bei noch nicht fest und ist in Wasser nur wenig löslich. Bei längerem Aufbew (oder Erhitzen auf 200°) verwandelt es sich in das polymere *Metastyrol* geruch- und geschmacklose, in den gewöhnlichen Mitteln ganz unlösliche welche, höherer Temperatur ausgesetzt, wieder in gewöhnliches Styrol überg Durch Oxydationsmittel wird das Styrol in *Benzoësäure* übergeführt.

Von zu dieser Gruppe gehörigen **Alkoholen** allein näher bekannt ist

Zimmtalkohol $C_9H_{10}O$, auch *Cinnamylalkohol*, *Styrylalkohol* oder „Styro nannt. Er wird dargestellt, indem man (den gleichfalls aus Storax zu gew den, s. u.) *Zimmtsäure-Zimmtäther* mit Kalilauge destillirt. Der Zimmta ist eine bei gewöhnlicher Temperatur feste Substanz von angenehmem Hyaci geruch, krystallisirt in glänzenden Nadeln, schmilzt bei 33° und destilli 250°. — Mit oxydirenden Mitteln zusammengebracht, liefert er je nach dem der Einwirkung *Zimmtaldehyd* oder *Zimmtsäure* (unter Umständen auch *Bitterm* und *Benzoësäure*).

Zimmtaldehyd C_9H_8O steht zur vorigen Verbindung in der nämliche ziehung, wie Bittermandelöl zu Benzylalkohol (§ 1044) und bildet den w lichen Bestandtheil des Zimmtöls. Farblose Flüssigkeit von sehr angene Geruch, schwerer als Wasser und mit diesem nicht mischbar. — Schon Luft oxydirt er sich allmählig zu

Zimmtsäure $C_9H_8O_2$. Diese findet sich fertig gebildet (theils als solche, in Form zusammengesetzter Aether) in verschiedenen Harzen und Balsam im Storax, Peru- und Tolubalsam und in manchen Sorten des Benzoël Man gewinnt sie gewöhnlich aus Storax, indem man denselben mit Sodal auskocht und die Lösung des so erhaltenen Natriumsalzes durch Salzsäu setzt. Die hierbei sich ausscheidende, in kaltem Wasser nur wenig lö Zimmtsäure wird von heissem Wasser oder von Alkohol reichlicher aufgeno [redacted]

s Cumarin besitzt einen fast betäubenden Geruch, in angemessener Verng ist er, wie der Geschmack, bekanntlich angenehm aromatisch.

Derivate mit mehreren Benzolgruppen.

056. Bei fast allen bis jetzt betrachteten aromatischen Verbindungen hat man anzunehmen, dass sie in ihrem Molecül nur 1 Benzolgruppe (sogen. „Benn") enthalten, und dass daher die über die Zahl 6 hinausgehenden Kohlenome anderweitigen Verbindungsresten angehören, welche sich jener lgruppe in der Weise anlagern, dass sie an Stelle von Wasserstoffatomen ten.

ei den noch erübrigenden Substanzen nimmt man dagegen an, dass ihrem ll mehrere (2 oder 3) Benzolgruppen zu Grunde liegen, die unter sich oder minder innig verknüpft sind, sonst aber ganz das Verhalten (und tlich die Substituirbarkeit) einfacher Benzolgruppen bewahren.

Vie das Benzol selbst den theoretischen Ausgangspunkt einer grossen Reihe erbindungen abgab, so betrachtet man als Vorbilder oder so zu sagen dsubstanzen" der übrigen die 3 Kohlenwasserstoffe:

Diphenyl $C_{12}H_{10}$ *Naphtalin* $C_{10}H_8$ *Anthracen* $C_{14}H_{10}$.

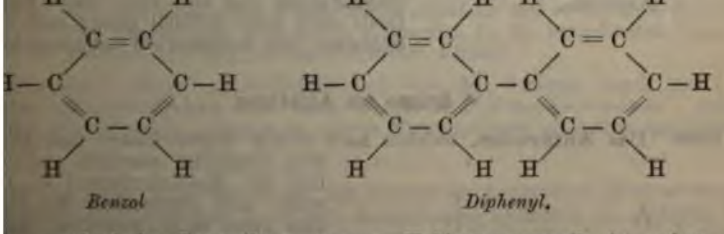
I) Gruppe des Diphenyl.

57. Während der Benzolrest C_6H_5 (das Radical „Phenyl"), wie das bei eisten Radicalen der Fall ist (s. § 911, Anmerk.), für sich nicht bestehen geht aus der Vereinigung zweier solcher Reste eine sehr wohl beständige dung $C_{12}H_{10}$ hervor, die man **Diphenyl** genannt hat und beispielsweise auf le Art erhält:

$$2C_6H_5Br + 2Na = C_{12}H_{10} + 2NaBr.$$

n Worten: wird *bromirtes Benzol* mit *Natrium* zusammengebracht, so bildet *omnatrium*, und die disponibel werdenden Benzolreste („Phenylgruppen") gen sich im Momente des Ausscheidens paarweise zu Molecülen eines neuen wasserstoffs *Diphenyl*.

phenyl $C_{12}H_{10} = C_6H_5.C_6H_5$ kann daher betrachtet werden als ein „Benzol", h an Stelle von Wasserstoff ein weiterer Benzolrest eingefügt hat. Seiner r nach repräsentirt es gleichsam die innige Combination zweier Benzoln, die dadurch zusammenhalten, dass die (vordem durch Wasserstoff ge-) Affinität je eines Kohlenstoffatoms beider Gruppen nunmehr wechselsich ausgleicht. Folgendes Schema mag diese Vorstellung verdeutlichen:



Benzol *Diphenyl.*

e synthetische Darstellung unseres Kohlenwasserstoffs ist schon oben rt worden. Er bildet sich ferner, wenn man Benzoldämpfe durch ein stark des Rohr leitet; in geringer Menge (neben Benzol, § 1045) auch beim n der *Benzoësäure* mit Kalk. In den höher siedenden Antheilen des Steintheeröls ist die Verbindung ebenfalls enthalten. — Das Diphenyl ist bei lcher Temperatur fest, in Alkohol und Aether löslich und daraus in grossen n Blättern krystallisirend. Schmelzpunkt 70°, Siedepunkt 254°.

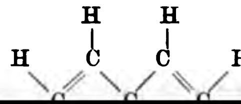
Die verschiedenen Abkömmlinge dieses Kohlenwasserstoffs (
sprechend wie die des Benzols herzuleiten) dürfen wir hier übergehen, d
wenig erforscht und vorläufig ohne praktische Bedeutung sind.

2) Gruppe des Naphtalin.

1058. *Naphtalin* $C_{10}H_8$ bildet sich (nebst vielen anderen Kohlenwa
aus höchst verschiedenen Kohlenstoffverbindungen, wenn sie angemes
und zumal wenn sie dampfförmig durch glühende Röhren geleitet werd
erklärt sich das Auftreten von Naphtalin im Steinkohlentheer.
flüchtig findet es sich in den höher siedenden Antheilen (hauptsächlich
180—220° destillirenden, vergl. § 1030 b). Bei hinlänglicher Abkühlu
es sich daraus in braungefärbten Massen ab, die man durch Auspres
dann durch Sublimation reinigt. — Auf hier nicht näher zu erörte
kann Naphtalin auch synthetisch dargestellt werden.

Naphtalin ist in Wasser unlöslich, schwerlöslich in kaltem, leicht
Alkohol oder Aether, woraus es beim Abkühlen krystallisirt. Es b
eigenthümlichen schwachen Geruch, brennenden Geschmack, schmilzt
siedet bei 218°; verflüchtigt sich aber schon unterhalb dieser Temperat
rasch, lässt sich daher sublimiren und so in glänzenden Krystallblätte
Auch mit Wasserdämpfen verflüchtigt es sich. Wie alle Kohlenwasser
entzündbar und brennt mit stark leuchtender, russender Flamme. — (
dationsmittel verhält es sich, gleich dem Benzol, ziemlich indifferent; du
mit Salpetersäure wird es allmählig in *Phtalsäure* (§ 1051) übergefü
stärker wirkende Mittel: Chromsäure u. a. schliesslich vollständig (d. h.
säure etc.) oxydirt.

Das in vielen Stücken dem Benzol entsprechende, in anderen we
weichende Verhalten des Naphtalins sucht man durch folgende Annahm
Constitution dieses Kohlenwasserstoffs und seiner Derivate zu erkl
denkt sich das Naphtalinmolecül bestehend aus 2 Benzolgruppen, we
stalt innig mit einander verknüpft sind, dass 2 Kohlenstoffatome
meinschaftlich angehören.
Schema erläutert, müssen für die
stoffatome eines solchen „Benzolzw
dann 8 Anziehungseinheiten erübri
dem Naphtalin selbst durch Wa
seinen Derivaten durch irgend
stituirende Elemente oder Grup



[redacted]

nibel, die im Anthracen selbst durch Wasserstoffatome, in seinen Derivaten anderweitige Elemente etc. gesättigt erscheinen.*)

Anthracen $C_{14}H_{10}$ entsteht unter ganz ähnlichen Bedingungen wie Naphtalin, sich ebenfalls im Steinkohlentheer und bildet den wesentlichsten Bestand- der bei 320 — 360° überdestillirenden Portionen. Die Gewinnung der reinen anz geschieht wie bei Naphtalin; auch kann sie nach verschiedenen Methoden lich dargestellt werden. — Das Anthracen krystallisirt in farblosen Tafeln, e einen schön blauen Schiller (Fluorescenz) aufweisen. In Alkohol und er ist es schwerlöslich, leicht in heissem Benzol. Schmilzt erst über 200° und gegen 360°, kann aber schon unterhalb dieser Temperatur sublimirt werden. on den Derivaten des Anthracens haben einige für die Farbenindustrie e Bedeutung erlangt, daher wir diese hier kurz berühren:

Durch Behandlung des Anthracens mit Oxydationsmitteln (am besten Chrom-) gewinnt man das *Anthrachinon* $C_{14}H_8O_2$, eine in glänzend gelben Nadeln allisirende, sehr beständige Verbindung, deren Verhalten an das gewisser ole (resp. der sogen. „Chinone", § 1039) erinnert. Lässt man auf diese tanz *Brom*, rauchende *Salpetersäure* etc. einwirken, so erhält man „sub-irte Anthrachinone": als *Nitroanthrachinon* $C_{14}H_7(NO_2)O_2$, *Dibromanthrachinon* $_6Br_2O_2$ u. a. Diese sind es, welche das Material für Erzeugung von Farb-n abgeben. Dahin gehört vor allen das

1060. *Alizarin* $C_{14}H_8O_4$, schon länger bekannt als ein Bestandtheil des Krapp, die getrocknete Wurzel von Rubia tinctorum (Färberröthe**). Es kann s (auf ziemlich umständliche Art) abgeschieden und in schön orangerothen tallnadeln gewonnen werden, welche in der Wärme schmelzen und unzersetzt miren. Die in kaltem Wasser sehr wenig, in heissem oder in Alkohol etc. licher lösliche Verbindung verhält sich Basen gegenüber als schwache Säure wird von ätzenden Alkalien mit intensiver Purpurfarbe gelöst. Diese igkeit gibt mit *Alaun* (§ 710) einen schön rothen Niederschlag (Krapplack). diesen Vorgängen beruht die seit lange gebräuchliche Anwendung der Krapp-el und daraus dargestellter Extracte („Garancin" etc.) zum Färben und ntlich zur Erzeugung des sehr dauerhaften Türkischroth. — Seit es in er Zeit (1868) gelungen ist, reines Alizarin auf künstlichem Wege und zu ltnissmässig wohlfeilem Preise darzustellen, hat sich der Anbau des Krapp lich vermindert.

Das künstliche Alizarin wird gewonnen, indem man *Bromanthrachinon*, *Nitro-achinon* oder auch andere Derivate des Anthrachinons (s. oben) mit Aetzkali elzt, die erhaltene Masse in Wasser auflöst und Salzsäure hinzufügt, wobei rin als krystallinischer Niederschlag ausfällt. — Nach Zusammensetzung und ngsweise kann das Alizarin als ein „*Dioxyanthrachinon*" aufgefasst werden. — mit Alizarin isomere

Chrysophansäure $C_{14}H_8O_4$, auch *Parietinsäure*, *Rheïnsäure* genannt, findet sich erschiedenen Flechten (Parmelia parietina u. a.), sowie im Rhabarber um) und einigen anderen Pflanzen. Sie krystallisirt in fast goldglänzenden ln, verhält sich in der Hitze und gegen Lösungsmittel ähnlich dem Alizarin färbt sich mit alkalischen Flüssigkeiten ebenfalls tief roth, beim Eintrocknen ett. Die Farben sind aber wenig beständig, da die betreffenden Salze schon die Kohlensäure der Luft bald zersetzt werden.

Purpurin $C_{14}H_8O_5$ unterscheidet sich von den vorigen durch um 1 Atom ten Sauerstoffgehalt und kann daher als „*Trioxyanthrachinon*" aufgefasst en. Es ist neben Alizarin in älterer Krappwurzel enthalten und bildet sich

---

*) Anmerkung: Für einen mit Anthracen isomeren Kohlenwasserstoff: anthren nimmt man, um dessen abweichendes Verhalten zu erklären, 3 Ben-uppen in Anspruch, denen (analog wie im Naphtalin) 2 mal 2 Kohlenstoff-gemeinsam sind. Wie das leicht construirbare Schema ergibt, hat man im ganzen: 3 × 6 — 4 = 14 Kohlenstoffatome, für welche (da mit jedem einsamen" 2 Werthigkeiten verschwinden): 3 × 6 — 8 = 10 disponible Valenzen igen.

**) Die frische Krappwurzel enthält hauptsächlich *Ruberythrinsäure*, welche erst durch allmählige Zersetzung in Alizarin und eine Zuckerart spaltet.

in der Regel zugleich mit jenem bei dessen künstlicher Darstellung. — *Ali* lässt sich in *Purpurin* umwandeln, wenn man es mit Braunstein und Schw säure erwärmt. Nach Eigenschaften und Färbungsvermögen stimmen beide stanzen nahe mit einander überein.

Sämmtliche hier namhaft gemachten Derivate zeigen das gemeinsame halten, dass sie durch Erhitzen mit reducirenden Mitteln (am besten mit Z staub) sich wieder rückwärts in *Anthracen* umwandeln lassen.

B. Weniger genau bekannte Verbindungen.

(Vergl. § 946.)

1) Sogenannte Kohlehydrate.

1061. Sie bestehen aus *Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff* und entha letztere beide Elemente in eben dem Verhältniss, in welchem sie *Wa* bilden würden. Man kann dies durch die allgemeine Formel $C_mH_{2n}O_n$ drücken. Hierauf bezieht sich der Name „**Kohlehydrate**", der zwar al mein hergebracht, aber nicht gut gewählt ist, denn das Verhalten di Substanzen spricht keineswegs dafür, dass sie *Kohlenstoff* plus fertiges *Wa* einschliessen.

Leider sind diese für den Haushalt der Pflanzen wie Thiere gleich wichti Substanzen chemisch erst unzulänglich erforscht. Da sie nicht unzersetzt flüc und andrerseits wenig geneigt sind, gut charakterisirte Verbindungen einzugel so stehen der Ermittlung des Moleculargewichts erhebliche Schwierigkeiten gegen (vergl. § 894 u. ff.). Ueber die wahre Constitution der Kohlehyd herrschen daher noch Zweifel. In ihrem chemischen Charakter nähern sie einigermassen den Alkoholen, und es ist nicht unwahrscheinlich, dass sie th geradezu als (mehratomige) Alkohole, theils doch als Derivate von solchen gefasst werden müssen (s. auch § 1019, Anmerk.).

Ihrer empirisch gefundenen Zusammensetzung nach stimmen die Kol

men *Zellstoff* oder *Cellulose* belegt. Die meistens sehr dünne Wandung ngerer Zellen besteht wesentlich nur aus Cellulose; bei älteren Pflanzen-bilden, wie z. B. im Holz, findet man die Zellwandung erheblich verdickt d die Cellulose innigst durchdrungen von einer besondern Art Stoffen, man „incrustirende" oder „Verholzungssubstanzen" genannt hat. Sie rden uns weiter unten beschäftigen.

Die beiläufig sehr abweichend organisirten Zellen des Thierorganismus en keine Cellulosemembran. Nur in ganz vereinzelten Fällen hat man lulose (oder doch einen sehr ähnlichen Stoff) im Thierreiche nachgewiesen, nlich in der Haut der sogen. Mantelthiere (Tunicaten, Ascidien).

1063. Für die Gewinnung der Cellulose ist man, da die künstliche stellung bis jetzt nicht geglückt, stets auf die Pflanzen angewiesen. Die lirung der reinen Substanz wird ermöglicht durch ihre grosse Wider-ndsfähigkeit gegen Lösungs- und chemische Angriffsmittel. Kocht man nd welche Pflanzentheile im gehörig zerkleinerten Zustand nach einander verdünnten Säuren und Alkalien und wäscht schliesslich anhaltend Wasser, Alkohol und Aether, so gelingt es, die sonst vorhandenen Stoffe entfernen, derart das man reine oder fast reine Cellulose übrig behält.

Das angegebene Verfahren führt bei jüngeren Pflanzentheilen meist leicht, t aber bei bereits verholzten zum Ziel, da die erwähnten „incrustirenden stanzen" für obige Lösungsmittel ebenfalls unangreifbar sind. Man gewinnt r aus holzigem Material (auch Stroh, Heu u. a.) in dieser Weise eine an holzungssubstanzen mehr oder minder reiche, unreine Cellulose (Rohfaser, lzfaser). — Durch gewisse oxydirende Mittel (am besten mittelst eines Ge-ches von *chlorsaurem Kalium* und schwacher *Salpetersäure* — Schulze's cerationsgemisch") lassen sich jedoch bei längerer Einwirkung die Verholzungs-tanzen zerstören und auflösen, indess die Cellulose fast unangegriffen zurück-t. — Beide Methoden dienen nach Umständen auch zur analytischen Be-mung der Cellulose in Pflanzensubstanzen, Futtermitteln etc.

Eben diese ihre Beständigkeit, verbunden mit besonderen physikalischen nschaften ist nicht allein von grosser Bedeutung für die Organisation Pflanzenkörpers, sondern ermöglicht auch praktisch höchst wichtige zanwendungen der Cellulose. — Alle unsere Gespinnste und Gewebe tabilischen Ursprungs bestehen wesentlich aus langfaserigem Zellstoff. er Baumwolle entnehmen wir den betreffenden Pflanzentheilen (Samen-en der Baumwollenstaude) eine bereits nahezu reine Cellulose. Bei chs, Hanf u. s. w. sind die (hauptsächlich die Bastschicht aus-henden) Cellulosefasern von incrustirenden und anderweitigen Substanzen eitet, die zuvor entfernt werden müssen. Die seit alt her gebräuchlichen ipulationen der Flachsbereitung verfolgen eben den Zweck, theils auf hanischem Wege (durch das „Brechen" und „Hecheln") theils durch mische Einflüsse (Lösungs- und Oxydationsvorgänge bei dem „Rösten" r „Rotten" des Flachses) jene fremdartigen Stoffe möglichst zu beseitigen die reine, biegsame Faser zu isoliren. — Das aus Abfällen leinener oder mwollener Gewebe bereitete Papier ist somit ebenfalls wesentlich Cellulose.

Zumal das feinere (sogen. schwedische) Filtrirpapier enthält nächstdem geringe Reste von Aschenbestandtheilen. Durch Extraction mit verdünnter säure lassen sich auch diese (bis auf eine Spur Kieselerde) entfernen, was n einfachen Weg abgibt, Cellulose von grösstmöglicher Reinheit zu gewinnen.

Neuerdings ist es gelungen, unter Anwendung chemischer Mittel (Kochen schwachen Aetzlaugen unter erhöhetem Druck) auch aus gewöhnlichem

Holz eine annähernd reine Pflanzenfaser im Grossen zu bereiten, die, auch nicht für Gespinnste, so doch zur Herstellung geringerer Papier recht wohl geeignet ist.

Anmerk.: Das Leimen des Papiers, welches beiläufig den Zweck h capillaren Zwischenräume der in einander verfilzten Fasern (welche, wie das oder Fliesspapier zeigt, Wasser, Tinte etc. nach Art eines Schwammes aufs zu verstopfen und es dadurch fester und zum Schreiben geeignet zu m geschieht theils durch wirklichen (thierischen) Leim, theils durch Stärkemel harzige Zusätze.

1064. Eigenschaften: Wie der Anblick genannter Materialien bildet die Cellulose weisse (einzeln betrachtet farblose) Fasern von je der Herkunft sehr wechselnder Länge und Zähigkeit. Obschon in W gänzlich unlöslich, ist die Cellulose doch höchst hygroskopisch.

Daher enthalten Leinen und Baumwolle, Papier, Holz u. s. w. in gewöhnlichen, scheinbar ganz trocknen („lufttrocknen") Zustand immer noch 10 — 20 pCt. *Wasser*, das nur durch erhöhte Temperatur daraus entfernt kann, beim Liegen an der Luft aber rasch wieder aufgenommen wird. Di nahme ist von einem Anschwellen der Fasern begleitet (und umgekehrt), w z. B. deutlich durch das Quellen und Schwinden des Holzes zu erkennen nachdem dasselbe der Nässe oder Trockenheit ausgesetzt blieb. — Die dringbarkeit der Cellulose für Wasser und wässrige Lösungen ist für die Pflanze sehr wichtig, weil sie einen Flüssigkeitsaustausch (Diffusion) von zu Zelle durch die allseitig geschlossene Membran hindurch — und in Weise die Aufnahme von Flüssigkeit mittelst der Wurzel gestattet.

Ebensowenig wie in Wasser löst sich die Cellulose in Alkohol, fetten oder flüchtigen Oelen. Das einzige Mittel, welches sie unve aufnimmt, ist eine ammoniakalische Lösung von Kupferoxyd (sogen. *oxydammoniak*, § 818). Die blaue Flüssigkeit scheidet auf Zusatz von reine Cellulose als amorphen Niederschlag wieder aus.

Trockne Cellulose hat (im luftfreien Zustand) ein spec. Gew. von u 1,5. — Sie lässt sich weder schmelzen noch als solche verflüchtigen vorübergehend Temperaturen bis gegen 200° ertragen, wird aber l [redacted]

Mit verdünnter *Salz-* oder *Schwefelsäure* andauernd gekocht, löst sich Cellulose allmählig auf, indem sie in *Dextrin* und schliesslich in *Trauben*-*er* umgewandelt wird (s. d.). Eine ähnliche Wirkung äussern auch die launngssäfte.

Die Cellulose trägt daher zu dem Nährwerth der Pflanzen einigermassen bei; sie wird um so vollständiger verdaut, je zarter die Zellmembrane, d. h. nger die betreffenden Pflanzentheile sind; wogegen die sie später begleitenden olzungssubstanzen die Verdaulichkeit sehr herabsetzen.

1066. Verbindungen der Cellulose. Unter gewissen Bedingungen int die Cellulose mit Säuren sowohl als Basen bestimmte Verbindungen ugehen, die indess meist noch wenig erforscht sind. — Jedenfalls ist die vandtschaft zu Basen mitunter eine sehr ansehnliche. Kalk- oder Baryt-ser, durch Papier filtrirt, erweist sich nachher etwas schwächer alkalisch, m ein Theil der Basis von der Substanz des Papiers so hartnäckig zu-gehalten wird, dass sie selbst durch grosse Mengen von Wasser nicht waschbar ist. — Die Anziehung der Cellulose für Thonerdehydrat *miniumhydroxyd*) ist so bedeutend, dass in Folge dessen selbst Thonerde-ze zersetzt werden können, auf welchem Verhalten z. B. die Anwendung *essigsauren Aluminiums* als Beizmittel zum Zwecke des Färbens beruht 599). — Als ein esterartiges Derivat („*Salpetersäure-Cellulose*") kann efasst werden die

Schiessbaumwolle, die man jedoch gewöhnlich als „*Nitrocellulose*" be-ichnet. Diese auch „*Pyroxylin*" genannte Substanz bildet sich, wenn Cellulose irgend welcher Art (am besten gereinigte Baumwolle) in ein isch von rauchender Salpetersäure und concentrirter Schwefelsäure wenige nten lang eintaucht, hierauf mit Wasser vollkommen auswäscht und an Luft trocknet. Das Produkt ist im Ansehen von gewöhnlicher Baum-e kaum zu unterscheiden, nur fühlt es sich eigenthümlich rauh an. Die essbaumwolle entzündet sich ausnehmend leicht (oft schon gegen 100°) verbrennt ohne Rückstand mit momentaner Verpuffung. Auch durch igen Schlag wird sie zur Explosion gebracht. Da sie eine weit stärkere bkraft äussert als Schiesspulver, dient sie mitunter zum Sprengen.

Die Zusammensetzung ist je nach der Dauer der Einwirkung verschieden, rt sich aber meist einer „*Trinitrocellulose*" $C_6H_7(NO_2)_3O_5$. — Ein etwas ichendes Präparat (wahrscheinlich Dinitrocellulose) entsteht, wenn man nwolle einige Stunden in einem Gemisch von zerstossenem Salpeter und entrirter Schwefelsäure liegen lässt und nachher auswäscht. Diese esswolle explodirt weniger heftig, besitzt dagegen die (der vorigen ab-nde) Eigenschaft in alkoholhaltigem *Aether* löslich zu sein. Die so zu ltende dickliche, stark klebende Flüssigkeit führt den Namen Collodium, t, an der Luft rasch eintrocknend, eine feste, zähe, durchscheinende , und dient desshalb als chirurgisches Verbandmittel, sowie zur Her-ung photographischer Negativplatten (§ 838).

Das sogen. Celluloïd, als Ersatzmittel für Elfenbein, zu Schmucksachen etc. rdings vielfach benutzt, besteht aus *Nitrocellulose* und *Campher*, die sich bei iger Wärme zu einer plastischen, in der Kälte harten und sehr politurfähigen

Masse vereinigen lassen. Obschon nicht explodirbar, ist dieselbe doch seh entzündlich und daher mit Vorsicht zu handhaben.

1067. Begleiter der Cellulose. Wie schon erwähnt, betheilig an der Bildung der Zellwandung noch andere Substanzen, welche nam in älteren Pflanzengebilden die Cellulose begleiten und theilweise wohl Umwandlung derselben entstehen. Diese Produkte, wohin nächst den incrustirenden oder Verholzungssubstanzen auch der Korkst rechnen, sind nur erst ungenügend erforscht, da man sie theils gar theils nur sehr schwierig von der Cellulose abscheiden kann. Ihr sammensetzung nach scheinen sie nicht zu den eigentlichen Kohleh zu gehören, mögen aber, weil zu der Cellulose in naher Beziehung s hier kurz berührt werden. — Verhältnissmässig am besten untersucht

Lignin, so benannt, weil dieser Stoff nächst der Cellulose den bestandtheil des Holzes ausmacht. Abgesehn von dem eigentlicher körper der Bäume etc. findet man „verholzte", d. i. durch Einlagern Lignin verstärkte Zellwandungen auch in älteren Organen einjährig wächse, z. B. im Halm der Gräser (demnach in Stroh und Heu) besonders reich an Lignin sind aber die harten Schalen der Nüs Steinfrüchte.

Reines Lignin konnte bis jetzt nicht dargestellt werden; was seinen Eigenschaften wissen, bezieht sich auf ein Gemenge von *Lig Cellulose.* Ein solches erhält man, wenn man holzige Pflanzentheile su mit verdünnten Säuren und Alkalien, Wasser, Alkohol und Aether be indem das Lignin gleich wie die Cellulose (s. o.) allen diesen Mitteln wid

Da oxydirende Mischungen (z. B. Salpetersäure mit chlorsaurem s. o.) das Lignin leicht zerstören, ohne auf Cellulose merklich zu wir besitzen wir zwar ein Mittel, die Cellulose von Lignin zu befreien, nic

[redacted]

l. — Durch concentrirte *Schwefelsäure* wird Lignin (gegensätzlich zu er Cellulose) rasch verkohlt. Für den thierischen Organismus scheint es z unverdaulich zu sein.

Cuticularsubstanz, Korkstoff. Die Oberhaut (Epidermis) der Blätter, ngel und überhaupt fast aller Pflanzenorgane ist zu äusserst umhüllt der sogen. Cuticula. Diese bildet eine sehr dünne, zähe und zusammengende Schicht, die nur hin und wieder durch Spaltöffnungen der Blätter etc. terbrochen erscheint. — Ohne Zweifel geht die Cuticula aus einer Umdung der betreffenden Zellmembrane hervor; erstreckt sich eine solche vielfache Lagen oder grössere Massen von Zellen, so spricht man von ticularisirten" Zellschichten oder Korkschichten. Ein Beispiel dünnerer rkschichten bieten die Schalen der Kartoffelknollen. Dickere Korkmassen mmen seltener und meist nur am Stamme zur Ausbildung: am schönsten der Korkeiche (Quercus suberosa, — woher der gebräuchliche Kork); ht ganz so deutlich an unserer Korkulme, dem Feldahorn u. a.

Der eigenthümliche Stoff, welcher die Cuticula und den Kork ausmacht, rt den Namen *Cuticularsubstanz* oder *Korkstoff* und ist von der Cellulose chemischen wie physikalischen Verhalten wesentlich unterschieden. Für ssigkeiten und Gase ist er so gut wie undurchdringlich, daher die Cuticula tz ihrer meist sehr geringen Dicke die Pflanzen nach aussen fast hertisch absperrt und z. B. vor Eindringen allzu vielen Wassers bewahrt. (Der das Leben der Pflanze unerlässliche Gasaustausch mit der Atmosphäre d durch die kleinen, aber sehr zahlreichen Spaltöffnungen der Blätter mittelt.) Die entsprechenden Eigenschaften des gemeinen Korks, verden mit grosser Elasticität, bedingen dessen bekannten Gebrauch als s der vorzüglichsten Verschlussmittel.

Von Alkalien, namentlich aber von Salpetersäure wird Kork viel leichter egriffen als Cellulose. (Bei längerem Kochen mit dieser Säure bilden u. a. *Bernsteinsäure* und *Korksäure*, § 1000). Schwefelsäure wirkt soch verkohlend. — Ganz reine Korksubstanz ist übrigens noch kaum annt, da sie von einigen Begleitern (worunter z. B. stets Wachsarten, 11) höchst schwierig zu trennen. Die Angaben über die Zusammensetzung en daher noch verschieden; jedenfalls ist der Kohlenstoffgehalt erheblich sser als bei Cellulose.

Nach neueren Analysen soll die möglichst gereinigte Substanz 63—65 pCt. *lenstoff*, 7—8 pCt. *Wasserstoff*, 1—3 pCt. *Stickstoff* und übrigens *Sauerstoff* enten. Ob der Stickstoffgehalt dem eigentlichen Kork selbst, oder hartnäckig aftenden fremden Substanzen angehört, scheint noch nicht sicher erwiesen.

1068. Stärke $C_6H_{10}O_5$ (*Stärkemehl, Amylum*) scheint ebenfalls nur durch Lebensthätigkeit der Pflanze erzeugt werden zu können. — Fast alle ane höherer (mit Blättern versehener) Pflanzen enthalten diesen Stoff; wiegend reich daran sind indess die durch mehlige Beschaffenheit ausichneten: also die Körner, insbesondere der Cerealien und Hülsenhte; ferner Wurzelstöcke, Zwiebeln und Knollen gewisser Gewächse, von teren zumal die Kartoffeln. Die Stärke findet sich in Form rundlicher rchen in den Zellen abgelagert, nicht selten (wie bei den Kartoffeln) in

dem Zellsaft frei schwimmend. Sehr allgemein ist der grüne Farl
Blätter von kleinen Stärkekörnchen begleitet (s. *Chlorophyll*). — Di
und Grösse der Stärkekörnchen ist je nach der Herkunft verschieden
manche Pflanzen sehr charakteristisch. Die der Kartoffelknollen sin
eiförmig und verhältnissmässig am grössten (bis 0,2 mm Durchmess
schon mit blossem Auge als glänzende Pünktchen erkennbar). 1
linsenförmigen Stärkekörnchen der Getreidearten sind erheblicl
(durchschnittlich 0,05 mm); noch kleiner (etwa 0,004 mm) bei den S
Runkelrüben. — Unter dem Mikroskop zeigen die Stärkekörner ei
thümliche Streifung, daher rührend, dass jedes einzelne Körnchen
mehreren in einander gelagerten Schichten oder Schalen zusammen
Das chemische Verhalten der Stärke bleibt bei allen Pflanzen sich

1069. Für die Gewinnung der Stärke im Grossen besonders
sind die Kartoffeln und von Getreidearten der Weizen, doch wird
Mais und Reis viel Stärke fabricirt, die der Feinheit des Korns v
manche Zwecke bevorzugt wird.

Am einfachsten gestaltet sich die Abscheidung aus den Kar
man braucht nur durch mechanisches Zerreiben die Zellhäute zu z
um den Zellsaft mit den darin schwimmenden Stärkekörnchen z
fliessen zu bringen. Damit dies so vollständig wie möglich geschel
man den Brei roh zerriebener Kartoffeln auf passende Siebe und
das Durchlaufen der Stärke durch Anwendung von Bürsten und N
mit Wasser. Die Zellfaser bleibt auf dem Siebe zurück; die F
wird der Ruhe überlassen, wobei sich die Stärke zu Boden setzt
dies genügend erfolgt, wird die überstehende Flüssigkeit abgezogen
dicke Stärkeschlamm mit Hülfe poröser Thon- oder Gypsplatten,
gelinder Wärme getrocknet. Indem während des Trocknens die
Körnchen sich dichter zusammenlegen, entstehen zahlreiche Risse,

[redacted]

wasser schwebt, ohne zu steigen oder zu sinken; annähernd stimmt das lere spec. Gew. einer grösseren Anzahl von Knollen mit dem der Flüssigkeit ein, sobald von jenen die Hälfte zu Boden sinkt, die andre Hälfte emteigt.)

Die Stärkegewinnung aus Weizen (oder Getreide überhaupt) ist etwas ständlicher, weil hier die Körnchen reichlich von anderen unlöslichen, al eiweissartigen Substanzen (dem sogen. Kleber) begleitet sind. Früher ste man sich nur dadurch zu helfen, dass man den leicht zersetzlichen ber durch einen Gährungsprocess beseitigte. Nach diesem älteren Veren werden die zerquetschten Getreidekörner mit Wasser dünn angerührt einige Wochen sich selbst überlassen, wobei durch Gährung *Essigsäure Milchsäure* sich bilden, welche die Klebersubstanzen theils geradezu aufn, theils so erweichen, dass die Stärkemehlkörnchen frei gelegt werden. e lassen sich sodann durch Auskneten und Auswaschen der in Säcke geeignete Siebvorichtungen gebrachten Masse von den gröberen Theilen nerhüllen etc.) mechanisch trennen. — Um den für Fütterungszwecke hvollen Kleber nicht verloren zu geben, hat man in neuerer Zeit das ahren so abgeändert, dass die Gährung vermieden wird. Weizenmehl mit Wasser zu einer zähen Teigmasse angerührt, diese auf feine Siebe acht und, während von oben Wasser continuirlich hinzufliesst, anhaltend de geknetet. Die Stärke wird mit durch das Sieb gespült, und der er zäher werdende Rückstand besteht zuletzt fast nur noch aus Kleber. der durchgelaufenen Flüssigkeit verfährt man weiter wie oben. — Die unterst sich absetzenden Stärkemassen sind in allen Fällen am reinsten; oberen, von mitgerissenen Klebertheilchen etc. unansehnlich grau erinenden Schichten werden während des Trocknens abgekratzt und geben geringere Waare. — Stärkegehalt einiger Getreidearten: Weizen –60, Roggen 40—55, Gerste 35—50, Mais gegen 60, Reis 70—80 pCt.

Anmerkung: Bei dem Vergleich mit Kartoffeln (s. o.) ist zu beachten, diese durchschnittlich ¾ ihres Gewichts *Wasser* enthalten, — lufttrockene ner nur gegen 10—15 pCt. Die trockne Substanz der Kartoffeln ist danach cher an Stärke, als die der meisten Getreidearten.

1070. Eigenschaften: Stärke jedweder Herkunft ist weiss (in einzelnen nchen fast farblos), in kaltem Wasser, in Alkohol, Aether, fetten und htigen Oelen unlöslich; wie denn überhaupt kein Lösungsmittel zu existiren eint, aus dem man sie unverändert wiedergewinnen könnte. Scharf ausrocknete Stärke ist, ähnlich wie Cellulose, sehr hygroskopisch. In heissem sser schwellen die Stärkekörnchen stark auf, bersten und vertheilen sich einer sehr voluminösen, gallertigen, klebenden Masse: Kleister genannt.

Nur ein kleinerer Theil geht hierbei wirklich in Lösung; die Hauptmasse heint blos mechanisch aufgequollen, etwa der gallertigen Kieselsäure verichbar (§ 515). In verschlossenen Gefässen mit Wasser erhitzt, löst sich bei a 130—140° C. die Stärke leicht und vollständig auf, und es bleibt diese ssigkeit auch nach dem Erkalten lange Zeit klar. — Eingetrockneter Kleister let zusammenhängende, hornartig durchscheinende Stücke und verhält sich in mischer Hinsicht als unveränderte Stärke.

Höchst charakteristisch ist das Verhalten gegen *Jod*. Stärkekörnchen sold als Kleister färben sich durch eine Spur freien Jods sofort tief blau blauschwarz: eine für die Erkennung des letztern nicht minder, wie für der Stärke werthvolle Reaction (§ 279).

Zur Prüfung auf Stärke pflegt man die Lösung von Jod in Weingeist tinctur) oder jodkaliumhaltigem Wasser zu benutzen. Eine damit befeu Kartoffelschnitte z. B. färbt sich alsbald beinahe schwarz und zeigt unte Mikroskop zahllose tiefblaue Stärkekörnchen. — Die blaue Farbe der Jod verschwindet beim Erwärmen total, kommt aber bei jedesmaligem Er wieder zum Vorschein. Die Ursache hiervon, sowie der Färbung überhau noch ziemlich räthselhaft, und man streitet darüber, ob hier eine wirklich chem Verbindung vorliegt oder nicht. Am wahrscheinlichsten ist, dass die Jodth nur mechanisch der Stärke sich einlagern und ihr dadurch (ähnlich wie auc dem Schwefelkohlenstoff, § 277) eine besondere Färbung ertheilen.

Trocken kann Stärke bis gegen 120° erhitzt werden, ohne sich z ändern. Auch bei 160° bleiben die Körnchen anscheinend noch dieselbe sind aber jetzt schon für kaltes Wasser leicht auflösbar und bestehen mehr aus Stärke, sondern einer isomeren Verbindung: *Dextrin* (s. u.) starkem Erhitzen findet unter Aufblähen Verkohlung, an der Luft Verbrennung statt.

1071. Verhalten gegen Säuren, Fermente etc. — 1) Durc dünnte Säuren wird Stärke wesentlich leichter als Cellulose verändert. man Stärkekleister mit einigen Tropfen *Schwefelsäure*, so wird die schnell dünnflüssig, indem sich alles klar auflöst.

Anfangs wird diese Flüssigkeit durch Jod noch gebläut, wesshalb ma einen der Stärke noch nahestehenden Stoff (*Amidulin*, *Amylodextrin* oder „l Stärke") vermuthet, der übrigens ganz rein noch nicht dargestellt wurde.

Bei längerem Kochen wird die Jodreaction immer schwächer un endlich ganz auf: die Lösung enthält jetzt *Dextrin*. — Wird das Koch Säuren noch weiter fortgesetzt, so nimmt die Flüssigkeit einen süss schmack an, indem sich das Dextrin zuletzt vollständig in *Traubenzucker* umwandelt.

Die Wirkung der Schwefelsäure ist noch nicht völlig erklärt; sie selb in keiner Weise verändert und kann in der Flüssigkeit nach wie vor nachge werden. Die Säure zeigt also hier gleichsam die Eigenschaft eines Fe (§ 944). — Wie Schwefelsäure verhalten sich übrigens Salzsäure und a

[redacted]

3) Endlich ist das Vermögen, Stärke aufzulösen und in Zucker etc. umbilden auch gewissen thierischen Flüssigkeiten eigen, insbesondere dem Speichel und dem Pankreassaft, wobei ebenfalls fermentartige Bestandtheile thätig sind. Hierauf beruht die Fähigkeit des Thierkörpers, die an sich unlösliche Stärke zu verdauen, d. h. sie in eine Form zu bringen, welche, weil löslich, geeignet ist die Wandung des Darmcanals zu durchdringen und in das Blut überzugehen.

Der Speichel löst (vermöge des darin enthaltenen *Ptyalins*) auch getrennt vom lebenden Körper die Stärke leicht auf, und man beobachtet hierbei eine interessante Erscheinung. Mit Hülfe des Mikroskops lässt sich verfolgen, wie die Stärkekörnchen allmählig an Masse verlieren; sie lösen sich aber nicht gleichmässig (von aussen nach innen) auf, sondern es bleiben durchscheinende Häutchen mit der äussern Form der ursprünglichen Körnchen zurück. Dieser im Speichel unlösliche Antheil, der dem Gewicht nach nur einen geringen Bruchtheil der Stärke ausmacht, verhält sich wie *Cellulose* und ist auch wohl nichts anderes als solche. Im Gegensatz zu dieser (Stärke-) Cellulose hat man die eigentliche (in Speichel lösliche) Stärkesubstanz mit dem Namen *Granulose* belegt.

1072. Die mannigfache Benutzung der Stärke ist z. Th. aus dem täglichen Leben bekannt. Sie dient zur Bereitung von Kleister, zum Steifen der Wäsche, zur Appretur von Zeugen, zum Verdicken von Druckfarben, zum Leimen des Papiers, zur Darstellung von Dextrin, Stärkezucker und anderer chemisch und technisch wichtiger Präparate; endlich als Zusatz zu Speisen. Stärkemehlhaltige Materialien dienen der Gewinnung von Alkohol, alkoholischen Getränken und vor allen Dingen als Nahrungsmittel.

Ihrer leichten Verdaulichkeit wegen ist die Stärke ein höchst wichtiger Nahrungsbestandtheil, und der Nährwerth mehliger Substanzen: des Getreides, der Kartoffeln etc. ist wenigstens zum grossen Theil von ihrem Stärkegehalt abhängig. — Unter dem Namen Arrowroot kommt eine eigene Stärkemehlart in den Handel, welche den Knollen der Maranta arundinacea (amerikanischen Pfeilwurzel) entstammt und, weil besonders leicht verdaulich, Kindern und Kranken zuträglich ist. — Sago ist nichts weiter als Stärke, welche in feuchtem Zustand zu Klümpchen geformt, durch Erhitzen oberflächlich verkleistert und schliesslich wieder getrocknet ward. Der echte Sago stammt aus dem stärkemehlreichen Marke der Sagopalme, der gewöhnliche wird aus Kartoffelstärke bereitet.

1073. Pflanzenphysiologische Bedeutung der Stärke. Nicht blos für Menschen und Thiere, sondern auch für das Leben der Pflanze ist die Stärke von höchster Wichtigkeit. — Ihre Entstehung daselbst geht vorwiegend von den Blättern aus. Unter dem Einfluss des Lichts bilden sich in den grünen Chlorophyllkörperchen sehr kleine Stärkekörnchen, die im Dunkeln bald wieder verschwinden, um bei erneueter Belichtung sich neuerdings zu erzeugen. Da die Bildung dieser Stärkemehleinschlüsse auch im Licht unterbleibt, wenn man die Pflanze von jeder Spur Kohlensäure abschliesst, so lässt sich folgern, dass die Stärke durch Reduction der *Kohlensäure* (unter Hinzutritt der Elemente des *Wassers*) entsteht, bei welchem Vorgang Licht und Chlorophyll eine unentbehrliche, wenn auch zur Zeit noch nicht sicher erklärte Rolle spielen (§ 460).

In dem Mass als Stärke aus den Blättern verschwindet (was wahrscheinlich zu allen Zeiten geschieht, aber dem gesagten zufolge nur bei im Dunkeln gehaltenen Pflanzen wahrnehmbar ist), beobachtet man das Auftreten von Stärke in anderweitigen Organen, die vordem noch keine enthielten, und es ist demnach

anzunehmen, dass die Stärke aus den Blättern dorthin wanderte. Da die körnchen als solche die allseitig geschlossenen Zellwände unmöglich durcl können, so müssen sie zuvor verflüssigt werden, und dies geschieht sel scheinlich durch *Diastase* (oder doch ähnlich wirkende Stoffe), welche di vorübergehend in *Zucker* umwandelt, aus dem sich dann, in freilich noc geklärter Weise*) Stärke zurückbilden mag. — (Wie zur Rückbildung vo so kann diese zuckerhaltige Flüssigkeit auch zur Neubildung anderweitig beispielsweise von *Cellulose* verwandt werden; ja es ist sehr wahrscheinli wir die in den Blättern durch Assimilation zuvörderst erzeugte Stärke gangspunkt für fast alle übrigen organischen Pflanzenbestandtheile a haben.)

Soweit aus der wandernden Lösung Stärke sich regenerirt, wird letzt vorwiegend in solchen Organen abgelagert, welche dazu bestim der Pflanze (oder ihren Nachkommen) als Vorrathsbehälter zu dienen fü da eine Assimilation von Kohlensäure aus irgend welchen Gründen nic finden kann. Bei 1 jährigen Gewächsen (z. B. den Getreidearten), welche Absterben der assimilirenden Organe (Blätter etc.) überhaupt ihr Leben ist eine Ablagerung von Reservestoffen für den eigenen Gebrauch nicht lich; bei ihnen wandert der Ueberfluss lediglich in die Körner, mit stimmung, dem künftig erwachsenden Keimling als erste Nahrung z (solange bis dieser durch eigene Blätter befähigt wird, selbstständig Kol zu verarbeiten). — Die mehrjährigen Gewächse dagegen werfen ihre Bl vorübergehend ab und entbehren dieser wichtigen Organe der Stoffaufn während des Winters. Damit sie nach Ablauf ihrer Ruheperiode ra Triebe entwickeln können, müssen umbildungsfähige „Reservestoffe" v sein, die das Material dazu hergeben. Da für diesen Zweck die Stärke v geeignet ist, so wird solche (neben anderen nothwendigen Stoffen: Ei stanzen etc.) an passender Stelle schon während des Sommers abgelag Stätten dieser Ablagerung, oder m. a. W. die „Reservestofforgane" sehr verschiedener Art sein, wenn sie nur den Winter überdauern: b artigen Gewächsen sammeln sich die Reservestoffe in Knollen, Zwieb

[redacted]

In reinem Wasser ist das Inulin in der Kälte nur sehr wenig löslich, in [...]em löst es sich ohne Bildung von Kleister, und scheidet sich nach dem Er[...]en als weisses Pulver grösstentheils wieder aus. Dieses besteht aus sehr [...]en Kügelchen, die einige Aehnlichkeit mit Stärkekörnchen besitzen, bei [...]oskopischer Betrachtung indess krystallinisch erscheinen (sogen. „Sphäro[...]alle"). Mit Jod färbt es sich gelb. Beim Erwärmen mit Säuren und [...]t schon bei andauerndem Kochen mit Wasser geht es in eine Zuckerart [...], ohne zuvor Dextrin zu bilden. — Eine andre, der Stärke ähnliche [...]tanz:

Lichenin oder Moosstärke $C_6H_{10}O_5$ ist in den meisten Flechten enthalten, [...]l in dem sogen. isländischen Moos (Cetraria islandica). Beim Kochen mit [...]er löst es sich auf, gesteht beim Erkalten zu einer Gallerte und bildet getrocknet [...] formlose, dem arabischen Gummi ähnliche Masse. Jod bewirkt bräunliche [...]ung.

Glycogen oder thierische Stärke $C_6H_{10}O_5$ hat man einen Bestandtheil der [...]er und gewisser anderer Organe genannt, der mit der gewöhnlichen Stärke [...]e Aehnlichkeit besitzt, aber schon in kaltem Wasser sich auflöst und durch [...]roth gefärbt wird. Den Namen Glycogen („Zuckererzeuger") hat die Ver[...]ung erhalten, weil sie in Berührung mit Säuren oder Fermenten ausnehmend [...]t in Traubenzucker übergeht; eine Veränderung, die nach dem Tode des [...]res in der Leber sehr schnell und scheinbar freiwillig eintritt.

1075. *Dextrin* $C_6H_{10}O_5$ bildet sich, wie schon oben erwähnt, durch Um[...]ilung der gewöhnlichen Stärke, wenn diese anhaltend auf 160—200°, [...]r mit verdünnten Säuren nur so lange erhitzt wird, bis die Jodreaction [...]n verschwindet. In Gemeinschaft mit Zuckerarten bildet es sich auch bei [...] Einwirkung gewisser Fermente, zumal der Diastase auf Stärke. Vor[...]gen dieser Art lässt sich das allgemeine, wenn auch nicht eben reichliche [...]kommen von Dextrin in den Pflanzensäften zuschreiben. — Um es darzu[...]len, verfährt man entweder in obiger Weise, oder man erhitzt mit höchst [...]dünnter Salpetersäure befeuchtete Stärke auf 110—120°, wobei die Um[...]ilung sehr rasch erfolgt.

Das Dextrin ist, zumal wenn durch trocknes Erhitzen der Stärke ge[...]nen, äusserlich von dieser wenig verschieden, löst sich jedoch schon in [...]em Wasser mit Leichtigkeit auf. Die Lösung besitzt stark klebende [...]nschaften (wie die von arabischem Gummi) und in hohem Grad das Ver[...]en optischer Rechtsdrehung (§ 1015), was der Verbindung den Namen [...]schafft hat. — Mit verdünnten Säuren andauernd erwärmt, wird das [...]trin vollständig, durch Fermente wenigstens theilweise in eine Zuckerart [...]ist *Traubenzucker*) umgewandelt (§ 1071). Da es als solches der Gährung [...]t unterliegt, so findet man noch unverändertes Dextrin meist im Bier [...] sonstigen aus stärkemehlhaltigem Material bereiteten Produkten der [...]oholgährung. — Dextrin kann als Klebmittel statt des arabischen Gummis [...]etzt werden und dient insbesondere für Appreturen und in der Zeug[...]ckerei.

Von dem in mancher Beziehung ähnlichen *Traubenzucker* (s. w. u.) unter[...]idet sich das Dextrin durch gänzlichen Mangel an Krystallisirbarkeit und [...]h seine Unlöslichkeit in Weingeist. Aus wässriger Lösung wird es daher [...]h Zusatz von starkem Weingeist gefällt, anfangs in weissen Flocken, die bald [...] zähe Masse bilden. — Alkalische Kupferoxydlösungen werden (gleichfalls

entgegen dem Verhalten des Traubenzuckers) durch Dextrin nur sehr l verändert (s. § 813[2]). — Uebrigens scheinen, neueren Untersuchungen zufo ihren Eigenschaften etwas abweichende Modificationen zu existiren, di *Achroodextrin* und *Erythrodextrin* benannt hat.

1076. ***Arabin*** $C_6H_{10}O_5$ (nach anderen Angaben $C_{12}H_{22}O_{11}$) bild wesentlichen Bestandtheil der Gummiarten, welche im aufgelösten Z von gewissen Pflanzen abgesondert werden, durch Eintrocknen zu am durchsichtigen Massen erhärten und wahrscheinlich durch eine kran Entartung der Zellmembrane entstehen. Das bekannte arabische G wird von der Rinde ausländischer Pflanzen (Mimosen und Acacien gesondert; ähnliche Ausschwitzungen beobachtet man aber auch be heimischen Gewächsen, z. B. an Rinde und Früchten der Kirschen Pflaumen. — Das Arabin verhält sich als schwache Säure und heisst auch *Arabinsäure*; die erwähnten Gummiarten sind nichts weiter als u Salze derselben (mit *Kalium* und *Calcium* hauptsächlich). Reineres A lässt sich daraus abscheiden, indem man in Wasser gelöstes Gumm etwas Salzsäure und hierauf mit Alkohol versetzt, worin die Verbi unlöslich. Sie bildet eine weisse, amorphe Masse, die im wesentlichen die Eigenschaften des gewöhnlichen arabischen Gummis zeigt. Dies bekanntlich in Wasser leicht löslich, klebt stark und wird dem entspr benutzt.

Von dem sonst ähnlichen Dextrin unterscheidet sich das Arabin dadurc es nach links polarisirt. Beim Kochen mit verdünnten Säuren liefert e falls *Traubenzucker*.

Anmerkung: Das sogen. „Gummi elasticum" hat mit wirklichem gar nichts zu thun, sondern gehört einer besondern Gruppe: den Kaut substanzen an, auf die wir später zu sprechen kommen.

1077. ***Pflanzenschleim*** (*Bassorin*). Unter diesem Begriff fasst m jenigen Substanzen zusammen, welche gewissen Pflanzentheilen ihre thümlich schleimige, fadenziehende Beschaffenheit verleihen. Sie sin

[redacted]

leim gehüllt erscheinen. Am deutlichsten zeigen dies Quittenkerne, Floh- d Leinsamen, in geringerem Grade der Klee.

Durch längeres Kochen mit verdünnten Säuren werden die Pflanzenschleime *Dextrin* und schliesslich in *Traubenzucker* verwandelt.

b) Kohlehydrate der Formel $C_6H_{12}O_6$
(Traubenzucker-Gruppe.)

1078. *Glycose* $C_6H_{12}O_6$. Diese Verbindung tritt in 2 physikalisch ver- iedenen (chemisch fast vollkommen identischen) Modificationen auf, denen a verschiedene Namen beigelegt hat:

Die krystallisirbare Glycose wird gewöhnlich *Traubenzucker*, auch rkezucker", „Krümelzucker", „Harnzucker" oder — da sie nach rechts arisirt — „Dextrose" genannt.

Die unkrystallisirbare Glycose heisst *Fruchtzucker* oder, der ken Links-Polarisation halber, „Lävulose". — Beide Modificationen ent- en häufig neben einander, finden sich gemeinsam in den meisten Säften Pflanzen, zumal aber in süssen fleischigen Früchten und in dem Honig Bienen.

a) *Traubenzucker* ist in manchen Früchten so reichlich enthalten, dass beim Trocknen krystallinisch zum Vorschein kommt. Der krümliche In- t der Rosinen, der mehlige Anflug auf getrockneten Pflaumen ist Trauben- ker. Ebenso besteht der körnige Antheil, welchen der Honig bei längerem en ausscheidet, aus dieser Zuckerart. — Auf sehr verschiedene Weise t er sich künstlich erhalten. *Stärke*, *Dextrin* und mehrere andere ehydrate gehen bei längerem Kochen mit verdünnten Säuren vollständig, Einwirkung gewisser Fermente wenigstens theilweise in Traubenzucker r (§§ 1071; 1075).

Der gemeine *Rohrzucker* liefert unter gleichen Bedingungen ein Gemenge Trauben- und Fruchtzucker (sogen. „Invertzucker", s. w. u.). — Die nach- zu betrachtenden Glycoside erfahren durch Säuren oder Fermente eine akteristische Spaltung, wobei stets eine Zuckerart und zwar in der Regel benzucker auftritt. (Ein Beispiel der Art kam bei „Bittermandelöl" bereits Sprache, vergl. § 1044.)

Bei einer gewissen Krankheit (Zuckerharnruhr, Diabetes) wird diese kerart im Harn ausgeschieden (daher „Harnzucker"), oft in erstaunlicher ge und unabhängig von der Art der eingenommenen Nahrung. (Auch normalen Zustand enthält das Blut Spuren von Traubenzucker, die r durch den Respirationsprocess so schnell zerstört werden, dass keine ssere Ansammlung stattfinden kann.)

Die Gewinnung des Traubenzuckers, wozu früher Weintrauben dienten, chieht jetzt meistens auf künstlichem Wege und zwar durch Kochen von rke mit *Schwefelsäure*.

In die stark verdünnte (zwischen 1—5 pCt. haltende), zum Sieden erhitzte re lässt man mit Wasser zerrührte Stärke einfliessen, so lange sie sich noch auflöst. Damit das anfangs gebildete Dextrin möglichst vollständig in nzucker übergehe, wird die Flüssigkeit einige Stunden lang im Sieden er- und sodann mit Kreide versetzt, um die freie Schwefelsäure (in Form von löslichem Gyps) zu entfernen. Hiernach dampft man bis zur Syrupscon- ein, worauf beim Stehen in der Kälte der Traubenzucker allmählig aus- lisirt.

Eigenschaften: Der Traubenzucker krystallisirt ziemlich l
seltener in gut ausgebildeten Krystallen, meistens in eigenthümlich
oder blumenkohlartigen Formen von weisser oder grauweisser Farl
Krystalle enthalten 1 Mol. Wasser. In heissem Wasser ist der T
zucker fast unbegrenzt löslich, in kaltem löst er sich weniger leicht
schmeckt weniger süss, als der gemeine (Rohr-) Zucker. Er ist a
lich in gewöhnlichem Weingeist, kaum merklich dagegen in absoluten
Erhitzen schmilzt er, verliert das Krystallwasser und zersetzt sich
nach Art des Rohrzuckers (s. w. u.). — Gegen Säuren (mit Ausnal
Salpetersäure, die ihn nach Art der Stärke oxydirt) verhält er sich s
ständig; selbst in concentrirter Schwefelsäure löst er sich ohne Schw
indem er damit eine eigene *Zuckerschwefelsäure* bildet. Durch Al
dagegen wird er, selbst bei grosser Verdünnung, in der Wärme seh
zerstört, unter Bildung dunkelbrauner Produkte von nicht näher be
Zusammensetzung.

Bei Abschluss der Luft und unter Vermeidung von Wärme las
übrigens auch Verbindungen mit Kalk und andern Basen darstellen, in
der Traubenzucker die Rolle einer schwachen Säure übernimmt. — Mit
Salzen, z. B. *Kochsalz* vereinigt er sich gleichfalls direct zu schön krystalli
Doppelverbindungen.

Der Traubenzucker ist, zumal in alkalischer Lösung, sehr leicht ox
er wirkt daher als ein kräftiges Reductionsmittel und scheidet b
weise aus Quecksilber-, Silber-, Gold- und Platinsalzen beim Kochen
Metall ab. *Kupferoxyd*-Salze werden unter diesen Verhältnissen nur
ständig, d. h. zu *Kupferoxydul* reducirt. Eine alkalische Kupferoxy
scheidet in Berührung mit Traubenzucker in der Kälte allmählich, b
wärmen sofort rothes Kupferoxydul ab, was ein höchst empfindlic
kennungsmittel für Traubenzucker abgibt (Trommer'sche Probe) u
dessen quantitative Bestimmung gestattet. *)

[redacted]

sisten aber — und leider sehr missbräuchlicherweise — als Zusatz bei der reitung des Weins.

b) *Fruchtzucker*, die andere Modification der Glycose, bildet, entgegen m Traubenzucker, nur einen unkrystallisirbaren Syrup und dreht, wie hon oben erwähnt, die Polarisationsebene des Lichts nach links. Er ist dem flüssig bleibenden Antheil des Bienenhonigs enthalten und als Beiter des vorigen im Pflanzenreich sehr verbreitet. Künstlich erhält man n, indem man eine *Rohrzucker*lösung mit verdünnter Salz- oder Schwefelure einige Stunden erwärmt, wobei Traubenzucker und Fruchtzucker zu ichen Theilen entstehen. Nachdem der Traubenzucker durch Auskrystallisiren glichst entfernt, kann der Fruchtzucker in hier nicht näher zu erörternder eise weiter gereinigt werden. — Die chemischen Eigenschaften des Fruchtckers stimmen mit denen des Traubenzuckers fast vollkommen überein; e besondere Anwendung hat er zur Zeit nicht gefunden.

Anmerkung: Das durch Umwandlung („Inversion") des Rohrzuckers altene Gemenge von Traubenzucker und Fruchtzucker wurde früher für e besondere Zuckerart angesehen und *Invertzucker* benannt. Der Name rt daher, weil die ursprünglich rechts drehende Lösung des Rohrzuckers ch der Behandlung mit Säuren linksdrehend wird, das Drehungsvergen also gleichsam vertauscht (intervertirt oder invertirt) erscheint.

Dass der aus zwei entgegengesetzt drehenden Zuckerarten zu gleichen Theilen tehende Invertzucker überhaupt noch optisch wirksam ist, erklärt sich durch specifisch grössere Drehungsvermögen des Fruchtzuckers gegenüber dem aubenzucker.

1079. *Arabinose, Gummizucker* $C_6H_{12}O_6$, bildet sich, zugleich mit Glycose, m arabisches Gummi mit verdünnten Säuren erhitzt wird, ist krystallisirbar l überhaupt in vielen Stücken mit Traubenzucker übereinstimmend, aber nicht rungsfähig. — Aehnliches gilt von

Sorbin $C_6H_{12}O_6$, einer in den Vogelbeeren enthaltenen, leicht krystallisirenden ckerart. Durch Oxydation liefert sie eine eigenthümliche Säure (*Aposorbinre*, § 1017).

Inosit $C_6H_{12}O_6$, ist sowohl in verschiedenen Pflanzen (z. B. den unreifen hnen u. a. Leguminosen), als auch in thierischen Organen enthalten, besders reichlich im Herzmuskel. Er bildet grosse farblose Krystalle von stark em Geschmack und wird ebenfalls nicht durch Hefe in Gährung versetzt.

c) Kohlehydrate der Formel $C_{12}H_{22}O_{11}$
(Rohrzucker-Gruppe).

1080. *Rohrzucker* (*Saccharose*) $C_{12}H_{22}O_{11}$. Diese bekannteste Zuckert findet sich besonders reichlich im Zuckerrohr, im Zuckerahorn und den Runkelrüben, in kleinerer Menge aber noch in vielen Pflanzen, B. in jungen Gräsern und gewissen unreifen Früchten (Zuckererbsen). rch Umwandlung anderer Kohlehydrate, oder überhaupt auf künstlichem ge konnte er bis jetzt nicht dargestellt werden. — Die Gewinnung des ckers aus zuckerreichen Gewächsen (hauptsächlich aus Zuckerrohr und n Rüben) ist Gegenstand einer im Grossen betriebenen Fabrikation, auf wir später zu sprechen kommen.

Der Rohrzucker krystallisirt, ohne Krystallwasser aufzunehmen, in rmen des monoklinen Systems. Bei langsamer Ausscheidung bilden sich

farblose Prismen von oft sehr ansehnlicher Grösse und meistens zu (
vereinigt (Candis); bei rascher Krystallisation während des Abda
kleinere aber gut ausgebildete Formen (Krystallzucker). Lässt m
heiss gesättigte Lösung rasch abkühlen, so erstarrt fast die ge
Flüssigkeit zu einer aus sehr kleinen, unvollkommen entwickelten Kr
zusammengehäuften Masse: diese demnach krystallinisch und we
scheinende Form bietet der gewöhnliche Hutzucker. — Im Dunk
rieben, zeigt der Zucker ein deutliches Leuchten („Phosphoresciren"

Reiner Rohrzucker ist ganz geruchlos und besitzt vor allen Zuc
den süssesten Geschmack. Er ist schon in kaltem Wasser sehr
(1 Th. Wasser löst gegen 3 Th. Zucker) und an feuchter Luft etv
fliesslich; die concentrirte Lösung ist dickflüssig („weisser Syrup
Weingeist, zumal in starkem, löst er sich schwieriger. — Rohrzuckerl
drehen das polarisirte Licht stark nach rechts.

Der Grad der Drehung wächst (wie auch bei anderen optisch wirksa
stanzen) mit der Concentration der Lösung und gestattet daher, auf den
gehalt einer Lösung rückwärts zu schliessen. Die quantitative Bestimm
Rohrzuckers (Saccharimetrie) geschieht bei Rübensäften, Verkaufspr
gegenwärtig sehr allgemein mittelst eigens construirter Polarisationsinst
— Das spec. Gewicht des reinen Zuckers ist 1,56; das der Lösung wä
dem Zuckergehalt und kann als Beurtheilungsmass desselben benutzt
(Saccharimeter von Brix).

Bei 160° schmilzt der Zucker ohne Zersetzung und erstarrt beim l
glasig-amorph. Der amorphe Zucker („Gerstenzucker", „Bonbons") ist
löslich und ohne Drehungsvermögen, nimmt aber nach längerem Lie
mählig wieder alle Eigenschaften des krystallinischen an („Absterb
Gerstenzuckers). — Höher als bis zum Schmelzen erhitzt, färbt s
Zucker erst gelb, dann braun, indem er Wasserdämpfe abgibt un
eigenthümlichen Geruch verbreitet. Dieser für die Zuckerarten im allg
charakteristische Geruch wird „Caramelgeruch", die verbleibende
[redacted]

harate genannt, sind theils löslich, theils unlöslich und werden meist n durch *Kohlensäure* unter Freiwerden des Zuckers wieder zersetzt. entrirtes Zuckerwasser nimmt z. B. Aetzkalk leicht auf, unter Bildung löslichem *Zuckerkalk*; unlösliche Kalksaccharate bilden sich, wenn Zuckergen mit überschüssigem Kalk erhitzt werden.

Neuerdings macht man von diesem Verhalten Gebrauch, um aus sehr unreinen daher nicht mehr krystallisirbaren Zuckerlösungen (aus der in den Zuckerken abfallenden „Melasse" vornehmlich) den Zucker in Form eines Kalkarates, und aus diesem durch Zersetzung mittelst Kohlensäure den Zucker t zu gewinnen.

*Kupfer*salze werden bei Gegenwart von Rohrzucker durch ätzende Alkalien t mehr gefällt (§ 819); die entstehende tiefblaue Flüssigkeit, ein lösliches -*Kupferoxyd-Saccharat* enthaltend, scheidet erst nach langem Kochen s *Kupferoxydul* ab. (Ermöglicht die Unterscheidung und Trennung von ubenzucker, welcher, wie wir sahen, alkalische Kupferlösungen sogleich cirt.)

Der alkoholischen Gährung ist Rohrzucker nicht unmittelbar fähig, wird aber gleichwohl durch Hefe in dem Mass in Gährung versetzt, als e ihn (was rasch geschieht) in Invertzucker umwandelt. — Anderige Fermente können je nach Umständen ganz andere Gährungsprodukte Zuckers veranlassen, beispielsweise *Milchsäure* und *Buttersäure* (§ 976).

Die Verwendung des Zuckers im täglichen Leben ist genugsam bekannt. Einmachen von Früchten etc. mit Zucker geschieht nicht nur des Wohlhmacks, sondern auch der Haltbarkeit wegen. Die conservirende Wirg des Zuckers beruht darauf, dass er den betreffenden Stoffen *Wasser* ieht und damit sehr concentrirte (nach § 953 der Gährung widerende) Lösungen bildet. Selbst Fleisch kann durch Umgeben mit Zucker ere Zeit frisch erhalten werden. — In Bezug auf den Nährwerth des kers und seine physiologische Bedeutung für die Pflanze gilt z. Th. ähnes wie von der Stärke (s. § 1072 und 1073, Anmerk.).

1081. Anderweitige Zuckerarten von der Zusammensetzung $C_{12}H_{22}O_{11}$:

Maltose, Malzzucker. Diese lange Zeit mit Traubenzucker verwechselte stanz bildet sich (neben Dextrin) bei der Einwirkung von Diastase auf ke und ist daher für den Maischprocess von wesentlicher Bedeutung 1071[2]). Abgesehen von der Zusammensetzung (krystallisirt: $C_{12}H_{22}O_{11}$ H_2O) verhält sich dieser Zucker dem Traubenzucker sehr ähnlich, ist ct vergährbar und reducirt alkalische Kupferlösung sofort. Krystallisirt ter und besitzt erheblich stärkeres Drehungsvermögen als Traubenker, in welchen er sich übrigens beim Erwärmen mit Säuren leicht umdelt.

Melizitose oder Lärchenzucker, aus den Stämmen von Pinus larix ausfliessend; ***ose,*** in australischen Eucalyptus-Arten; ***Mycose,*** im Mutterkorn u. a. Pilzen; ***thrmedian,*** in verschiedenen Korbblüthlern (Synanthereen) enthalten. — Die drei en Verbindungen krystallisirbar, die letzte nur in amorphem Zustand bekannt.

1082. ***Milchzucker*** $C_{12}H_{22}O_{11}$ scheint ausschliesslich im Thierorganismus ldet zu werden und findet sich zumal in der Milch. (Die Milch der thiere enthält nur etwa 0,5; Kuhmilch 3 — 4,5; Stutenmilch bis zu 9 pCt.

Milchzucker. Frauenmilch 4 — 6 pCt.). Man gewinnt den Milchzucker Abdampfen der nach dem Gerinnen der Milch verbleibenden klaren Fl keit (Molken). Bei der Käsebereitung erhält man ihn, zumal in der Sc in Menge als Nebenprodukt. In den Handel kommt er meist in s förmigen, weiss oder gelblich durchscheinenden Krystallgruppen. Die ein Krystalle sind rhombisch, enthalten 1 Molecül Krystallwasser. Der l zucker ist hart, knirscht zwischen den Zähnen und schmeckt wenig sü er nur langsam sich auflöst. (Die Lösung erfordert 5 — 6 Th. k 2,5 Th. heissen Wassers; Alkohol löst ihn fast gar nicht.)

Im polarisirten Licht, beim Erhitzen und gegen concentrirte Schwef verhält er sich wie der Rohrzucker; übrigens nähert er sich mehr dem Tr zucker und reducirt wie dieser alkalische Kupferlösung sehr leicht. — Von a Zuckerarten unterscheidet er sich noch dadurch, dass er bei gemässigter Ox mittelst Salpetersäure nicht Zuckersäure, sondern *Schleimsäure* (§ 1019) später entsteht wie gewöhnlich *Oxalsäure*.

Mit verdünnten Säuren erhitzt, verwandelt sich der Milchzucker in benzucker und eine Zuckerart gleicher Zusammensetzung, die man l genannt hat. Dieselbe Umwandlung wird auch durch Hefe bewirkt, d her im Stande ist, Milchzucker (indirect) in Alkoholgährung zu ver Durch Vergährung von Stutenmilch erzeugen sich die Bewohner g Steppen ein alkoholhaltiges Getränk, Kumys genannt, das neuerding bei uns (zum medicinischen Gebrauch) Eingang gefunden hat. — Sich überlassen, unterliegt die Milch einer andern Art Gährung, wobei der zucker in *Milchsäure* übergeht, was Ursache des raschen Säurens u rinnens der Milch ist (§ 997).

---

2) Pektinstoffe

[redacted]

Die muthmassliche Grundsubstanz aller hierher gehörigen Verbindungen man *Pektose* genannt. Sie ist besonders in den noch unreifen hten enthalten und geht erst während des Reifens in eigents *Pektin* über. Dieses scheint nach der Formel $C_4H_6O_4$ (oder einem iplum davon) zusammengesetzt, ist farb-, geruch- und geschmacklos und mit Wasser eine schleimige Lösung, die bei Gegenwart kleiner Mengen fremden Substanzen (Eiweissstoffen etc.) gallertig wird. — Stoffe von scheinlich gleicher Zusammensetzung, aber etwas abweichenden Eigenften sind das *Para-* und *Metapektin*.

In Berührung mit Basen verwandelt sich das Pektin in *Pektinsäure* ($C_{16}H_{22}O_{15}$?), im freien Zustande unlöslich ist. Durch Behandlung mit stärkeren Säuren, in wässriger Lösung einige Zeit sich selbst überlassen, geht das Pektin in die *Metapektinsäure* über. Anderweitige Abkömmlinge des Pektins hat man *Parapektinsäure* und *Pektosinsäure* bezeichnet. Letztere soll (nebst Pektinsäure) Hauptursache des Gelatinirens der Fruchtsäfte sein, und in Folge einer beren Art Gährung — deren wirksames Ferment man *Pektase* genannt hat — dem Pektin hervorgehen.

---

3) Glycoside

(auch „Glucoside", „Zuckerbildner").

1064. Diese schon im vorhergehenden gelegentlich berührten, gleichfast durchweg dem Pflanzenreich eigenthümlichen Stoffe sind (weil t leicht krystallisirend) nach Zusammensetzung und Eigenschaften besser rsucht als die vorigen, hinsichtlich ihrer Constitution aber gleichfalls wenig bekannt. — Charakteristisch für die Glycoside ist, dass sie h die Gegenwart verdünnter Säuren, Alkalien oder auch gewisser mente veranlasst werden, sich (unter Betheiligung der Elemente des sers) in 2, seltener 3 neue Verbindungen zu spalten, von denen die eine lmässig eine Zuckerart und zwar meistens *Traubenzucker* ist.*) — er Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff enthalten einige Glycoside auch stoff, andere sind stickstofffrei.

Amygdalin $C_{20}H_{27}NO_{11}$ findet sich vorzüglich in den bittern Mandeln, gens aber in den Kernen fast sämmtlicher Steinfrüchte; minder reichauch wohl in Blättern (insbesondere bei Prunus laurocerosus, dem sogen. chlorbeer) und Früchten anderer Pflanzenfamilien.

Durch Auskochen (zweckmässig zuvor durch Pressen entfetteter) bitterer deln mit Weingeist kann das Amygdalin extrahirt, durch Zusatz von Aether dieser Lösung gefällt und durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Weingeist inigt werden. Es bildet dann farblose, glänzende Krystallschuppen; aus Wasser tallisirt es in grösseren Prismen (mit $3H_2O$).

Beim Kochen mit verdünnten Säuren zerfällt das Amygdalin in *Traubenzr*, *Blausäure* und *Bittermandelöl*. Die gleiche Zersetzung tritt ein, soes bei Gegenwart von Wasser mit *Emulsin* (einem in süssen wie bittern deln enthaltenen Fermente) zusammentrifft. Hierdurch wird erklärlich,

---

*) Man hat aus diesem Verhalten geschlossen, die Glycoside seien „ätherе" Derivate der (ihrerseits als „Alkohole" zu betrachtenden) Zuckerarten.

wesshalb das Amygdalin aus den Mandeln sich wohl durch Alkohol, aber durch Wasser extrahiren lässt. Die Berührung mit Wasser vera sofortige Einwirkung des Emulsins auf Amygdalin, somit dessen alsb Zersetzung, begleitet von dem Hervortreten des charakteristischen B mandelgeruchs (vergl. § 1044).

Solanin $C_{43}H_{71}NO_{16}$ findet sich in fast allen Nachtschatten- (Sola arten, auch in der gewöhnlichen Kartoffel und zumal in den jungen lingen derselben. Das ältere Kraut und die Knollen enthalten nur S davon. Da diese Verbindung ein ziemlich heftiges Gift ist, so sollten gekeimte Kartoffeln erst nach Beseitigung der Keime verfüttert werde Im reinen Zustand bildet das Solanin sehr kleine rhombische Prismen aber zuweilen auch als völlig amorpher Niederschlag erhalten. Es kaltem Wasser kaum löslich, leichter in warmem Alkohol. Der Gesc ist bitter, ekelerregend und kratzend. Da es (sehr schwach) alkalisc action zeigt und mit Säuren salzartige Verbindungen eingeht, so wu früher den eigentlichen Pflanzenbasen (sogen. Alkaloïden) zugezählt zeigt indess beim Kochen mit Säuren das Verhalten der Glycoside, un spaltet es sich alsdann in Zucker und *Solanidin* $C_{25}H_{41}NO$, eine in glänzenden Nadeln krystallisirende, ebenfalls schwerlösliche Verbindung

Salicin $C_{13}H_{18}O_7$, ein Bestandtheil der Weidenrinde, krystalli weissen glänzenden Blättchen, schmeckt sehr bitter und färbt sich m centrirter Schwefelsäure intensiv roth. Mit verdünnten Säuren erwärm in Berührung mit Emulsin, Speichel etc. spaltet es sich in Zuck *Saligenin* (§ 1043). — Durch Oxydation liefert es je nach Umständen S *aldehyd* oder *Salicylsäure* (§§ 1044; 1047).

Aesculin $C_{30}H_{32}O_{18}$ ist in der Rinde der Rosskastanie enthalten. mit 1 Molecül Krystallwasser farblose, bitter schmeckende Nadeln und Wasser ziemlich leicht löslich. Die an sich farblose Lösung zeigt ein

[redacted]

Ch. als wirkliche Glycoside betrachtet werden. Charakteristisch für die bstoffe ist, dass sie mit *Eiweiss* und eiweissähnlichen Substanzen unlösae, sehr beständige Verbindungen eingehen und daher z. B. die thierische ut in eine sehr feste, der Fäulniss widerstehende Masse: Leder verideln („Gerben" der Häute). Mit *Eisenoxyd*salzen geben sie dunkel ist blauschwarz) gefärbte Niederschläge, die häufig als Farbmittel dienen. sind durchweg Produkte des Pflanzenreichs, und viele Gewächse sind ch ihnen eigenthümliche Gerbstoffe ausgezeichnet, was sich bei einigersen reichlichem Vorkommen durch den höchst zusammenziehenden (adingirenden) Geschmack verräth; so z. B. bei vielen, zumal noch unreifen ichten. — Die bekannteste und weitest verbreitete ist die

Eichengerbsäure $C_{27}H_{22}O_{17}$ (*Galläpfelgerbsäure, Tannin*). Sie findet sich der Rinde der Eichen, vorzüglich aber in den Galläpfeln, d. i. durch Stich von Insecten (Gallwespen) auf Blättern und jungen Zweigen der hen hervorgerufenen Auswüchsen. Die Galläpfel des Handels rühren meist der in südlichen Ländern einheimischen Färbereiche (Quercus infectoria) r. Auch in dem zum Gerben häufig benutzten Sumach (Rhus) ist dieser rbstoff enthalten, in geringerer Menge im Thee und mancherlei anderen lanzen.

Zur Gewinnung der reinen Gerbsäure extrahirt man zerstossene Gallfel (welche bis 75 pCt. enthalten) am besten mit wasserhaltigem Aether. filtrirte Flüssigkeit theilt sich bald in zwei Schichten, von denen die zu erst befindliche fast sämmtlichen Gerbstoff in wenig Wasser gelöst entt, während der darüber stehende Aether hauptsächlich nur fremde Subnzen aufgenommen hat. Nach vorsichtigem Eintrocknen der wässrigen ücht (am besten unter der Luftpumpe) hinterbleibt die Gerbsäure als eine nzende, poröse, völlig amorphe Masse, die zerrieben ein gelbliches Pulver t. — Sie besitzt keinen Geruch, ist leicht löslich in Wasser wie Alkohol. r wenig in Aether und wässrigen Salzlösungen, und röthet Lackmus sehr wach. Der Geschmack ist im höchsten Grade zusammenziehend.

Bei Luftabschluss ist die Gerbsäure auch in wässriger Lösung beständig, der Luft färbt diese sich unter Sauerstoffaufnahme bald braun und entt nach einiger Zeit nicht mehr Gerb-, sondern *Gallussäure*. Letztere entst auch durch Gährung, wenn man feuchte Galläpfel der Luft aussetzt, wei starke Schimmelbildung eintritt (§ 1049). Mit verdünnter Salz- oder wefelsäure gekocht, spaltet sich die Gerbsäure nach Art eines Glycosids Gallussäure und Traubenzucker. Trocken erhitzt, liefert sie *Pyrogallussre* (§ 1040).

Von den Salzen der Gerbsäure sind nur die mit Alkalien in Wasser ht löslich und zugleich sehr zersetzlich. Mit den Salzen der schweren alle erzeugt sie unlösliche Niederschläge. Eisenoxydsalze geben mit Gerbre sogleich einen blauschwarzen Niederschlag von *gerbsaurem Eisenoxyd*. ser Niederschlag, in der durch arabisches Gummi consistenter gemachten ssigkeit vertheilt, liefert die gewöhnliche Schreibtinte. *Eisenoxydul*salze den, wenn vollkommen rein, durch Gerbsäure weder gefällt noch gefärbt; dem Mass als die Flüssigkeit aus der Luft Sauerstoff anzieht, färbt sie

sich jedoch rasch dunkel und scheidet allmählig den obigen Niederschla (Die blassen, erst später nachdunkelnden Tinten enthalten das Eisen h sächlich als Oxydulverbindung, so z. B. die sogen. „Alizarintinte" — die läufig bemerkt mit Alizarin nichts zu thun hat.) Praktisch benutzt ma die Bereitung der Tinte statt reiner Gerbsäure einen wässrigen Gall auszug; die darin ebenfalls enthaltene Gallussäure trägt zu der Färbun bei. — Ein solch' wässriger oder besser ein alkoholischer Auszug (Gall tinctur) ist ein vortreffliches Mittel, kleine Mengen von *Eisen* in selbst verdünnten Flüssigkeiten nachzuweisen, wobei man zugleich erfährt, als Oxyd- oder Oxydulsalz zugegen ist. — Das Schwarzfärben von Z geschieht ebenfalls oft mit gerbsaurem Eisen und zwar in der Weise, man die Stoffe zunächst mit Eisensalzlösung beizt und sodann in eine stoffhaltige Flüssigkeit bringt.

Mit Lösungen von *Eiweissstoffen* und *Leim* gibt die Gerbsäure ungef flockige Niederschläge. Thierische Haut (welche gewissermassen ein lösliche Form des Leims vorstellt) verbindet sich gleichfalls sehr be mit Gerbstoff, derart dass ein Stück Haut den Gerbstoff seiner wäs Lösung vollkommen entzieht. Die Haut wird dadurch in Leder verwa welches der Fäulniss nicht mehr unterliegt. Bei der Lederfabrikation b man als Gerbmaterial seltener Galläpfel, als die wohlfeilere Eiche (Lohe), auch Fichtenrinde, Sumach u. a. mehr oder minder gerbsäure Substanzen.

Anmerk.: Ausser durch Gerbstoffe („Lohgerberei") kann übrigens der noch auf andere Weise ein lederartiger Zustand ertheilt werden, z. B. Alaun und Kochsalz („Weissgerberei"). — Die Haare der Häute werde Erweichung durch Kalkmilch zuvor durch Abschaben entfernt.

Von sonstigen Gerbstoffen mögen erwähnt sein:

Kinogerbsäure und *Catechugerbsäure*, in dem zum Gerben häuf

[redacted]

Die Alkaloïde sind theils flüssig, theils fest; alle enthalten (neben ...lenstoff und Wasserstoff) *Stickstoff*, die meisten zugleich auch *Sauerstoff*. ...st alle hierher gehörigen Verbindungen sind durch sehr bittern Geschmack, ...ch grosse Giftigkeit, und viele auch durch kräftig medicinische Wirksam...t ausgezeichnet. — Das Vorkommen von Alkaloïden beschränkt sich auf ...zelne Pflanzenfamilien. Auch bei ein und derselben Pflanzenart kann der ...chthum an diesen Stoffen sehr schwanken, wonach sich vermuthen lässt, ...s sie für das Leben der Pflanzen keine sehr wesentliche Rolle spielen.

a) Sauerstofffreie Alkaloïde.

1087. Man kennt deren nur wenige, und diese sind zugleich die einzigen ... gewöhnlicher Temperatur flüssigen.

Nicotin $C_{10}H_{14}N_2$ kommt, an organische Säuren gebunden, in allen ...ilen der Tabakspflanze vor und verursacht die narcotische Wirkung ... Tabaks. Der Nicotingehalt desselben schwankt zwischen 2 bis 8 pCt. ... ist bei den schlechteren Sorten in der Regel am grössten. Beim Rauchen ... ein nicht unerheblicher Theil des Alkaloïds unverbrannt in den Rauch ... über und die daraus sich absetzende Jauche ist daher stark giftig. ...es Nicotin gewinnt man durch Ausziehen der Tabaksblätter mit ver...nter Schwefelsäure und Destillation dieses Auszugs unter Zusatz von ...lauge. Das Destillat muss einigemal (zuletzt am besten im Kohlensäure...n) rectificirt werden. — Das Nicotin ist eine farblose Flüssigkeit von ... spec. Gew., unangenehm betäubendem Geruch und sehr grosser Giftig... In Wasser, Alkohol, Aether löst es sich auf und reagirt stark alkalisch. ... siedet bei 250°, jedoch unter theilweiser Zersetzung und Verbreitung ... unerträglichen Tabakgeruchs. (Bei 150—180° lässt sich die Destillation ...lich rasch und ohne Zersetzung bewerkstelligen, wenn man einen in...renten Gasstrom: Wasserstoff oder Kohlensäure durch die Flüssigkeit ...t.) Berührung mit Luft bewirkt schon bei gewöhnlicher Temperatur eine ...ählige Zersetzung, in Folge dessen das Nicotin in schlecht verwahrten ...issen bald braun wird. — Mit den stärkeren Säuren vereinigt es sich zu ...ist schwierig krystallisirenden) Salzen.

Coniin $C_8H_{15}N$, der giftige Bestandtheil des gemeinen Schierlings ...nium maculatum), ist am reichlichsten in den Samen enthalten und lässt sich ...aus in der beim Nicotin beschriebenen Weise gewinnen. Die äusserlich ... im chemischen Verhalten diesem ähnliche, höchst widerlich riechende und ...ige Flüssigkeit hat das spec. Gew. 0,88, siedet bei 200° und löst sich in ...sser nur wenig, leichter in Alkohol, reagirt stark alkalisch und wird an ... Luft bald braun. Salze sehr unbeständig.

...*Spartein* $C_{15}H_{26}N_2$, aus dem Besenginster (Spartium scoparium), besitzt ähn...e Eigenschaften. — Ein sauerstofffreies krystallisirbares Alkaloïd ist das ...*rin*, der wirksame Bestandtheil des indianischen Pfeilgifts (Curare); Zusammen...ung und Herkunft sind noch nicht sicher ermittelt.

b) Sauerstoffhaltige Alkaloïde.

1088. Sie sind, wie ihre zahlreichen Salze, meist gut krystallisirbar, ...den durch Hitze leicht zerstört und sind daher nicht unzersetzt flüchtig.

Wir ordnen dieselben am einfachsten nach den sie beherbergenden Pfla
familien.

Alkaloïde der Mohnarten. Das seit lange als Arzneimittel gesch
Opium, d. i. der aus unreifen Mohnköpfen (hauptsächlich von Papaver so
ferum) durch Ritzen zum Ausfliessen gebrachte und an der Luft eingetrocl
Milchsaft, verdankt seine Wirksamkeit einer Reihe von Alkaloïden, die
an theils organische (*Meconsäure* u. a.) theils anorganische Säuren gebu
sind. Die genauer bekannten heissen:

Morphin	$C_{17}H_{19}NO_3$	*Papaverin*	$C_{20}H_{21}NO_4$
Codeïn	$C_{18}H_{21}NO_3$	*Narcotin*	$C_{22}H_{23}NO_7$
Thebaïn	$C_{19}H_{21}NO_3$	*Narceïn*	$C_{23}H_{29}NO_9$.

Sie werden auf hier nicht näher zu erörternde Weise aus dem Opium
von einander geschieden und theilweise medicinisch benutzt. — Das
reichlichsten (zu etwa 4—10 pCt.) vertretene und häufigst gebrauchte de
reinen Zustand farb- und geruchlosen Opiumalkaloïde ist

Morphin oder Morphium $C_{17}H_{19}NO_3$. Es bildet glänzende Nadeln, w
1 Mol. Krystallwasser enthalten und in heissem Wasser wie Alkohol le
in kaltem wenig, in Aether gar nicht löslich sind. Alkalien und stä
Säuren lösen es ebenfalls, letztere unter Bildung krystallisirbarer Mor
salze. Ammoniak fällt daraus wieder reines Morphin. Dieses wirkt s
reducirend, scheidet edle Metalle aus ihren Verbindungen ab und verwa
Eisenchlorid in -chlorür (unter Blaufärbung der Flüssigkeit). Das
Morphin wie seine Salze schmecken sehr bitter und wirken als narkotis
Gift; in kleiner Menge das Nervensystem beruhigend und Schlaf verursacl
— Von Salzen werden hauptsächlich benutzt das *essigsaure*, *schwefelsaure*
salzsaure Morphin. (Letzteres gibt mit Platinchlorid eine dem Platinsal
entsprechende, schwerlösliche Doppelverbindung.)

Narcotin $C_{22}H_{23}NO_7$ ist in Wasser und Kalilauge unlöslich, aber

[redacted]

sen Alkaloïde durch Zusatz stärkerer Basen leicht abscheiden. — Das in ltem Wasser nur sehr schwer lösliche Chinin fällt als ein käsig flockiger, mählig erst krystallinisch werdender Niederschlag. Etwas reichlicher löst sich in siedendem Wasser, leicht in Alkohol, Aether, fetten und flüchtigen len. Es schmeckt stark bitter und reagirt deutlich alkalisch. — Mit Säuren det es neutrale und saure Salze, von denen nur die letzteren in Wasser cht löslich sind.

Neutrales schwefelsaures Chinin $(C_{20}H_{24}N_2O_2)_2SO_4H_2 - 7H_2O$, das meisten gebrauchte Chininpräparat, krystallisirt in sehr feinen Nadeln, an der Luft allmählig verwittern und zu weissem Pulver zerfallen. Es t sich in heissem Wasser und Alkohol ziemlich leicht, in kaltem Wasser r wenig, schmeckt aber dennoch höchst bitter.

Saures schwefelsaures Chinin $C_{20}H_{24}N_2O_2, SO_4H_2 + 7H_2O$ bildet sich m Auflösen des vorigen in schwefelsäurehaltigem Wasser. Aus der (ähn- wie Aesculin, § 1084) schön blau fluorescirenden Flüssigkeit lässt sich feste Verbindung in farblosen Prismen gewinnen.

Eine Lösung von schwefelsaurem Chinin in heisser Essigsäure scheidet auf atz von Jodlösung beim Erkalten dünne Krystallblättchen einer (nach der mel $C_{20}H_{24}N_2O_2.J_2.SO_4H_2 + 5H_2O$ zusammengesetzten) Verbindung aus, che *schwefelsaures Jodchinin* oder „Herapathit" genannt wird. Die Krystalle l durch starkes Polarisationsvermögen, sowie dadurch bemerkenswerth, dass im durchfallenden Licht ganz farblos, im auffallenden prachtvoll metallgrün die Flügeldecken der Goldkäfer) aussehen. — Wird die Auflösung eines ninsalzes mit Chlorwasser und sodann mit Ammoniak versetzt, so entsteht eine nsiv grüne Färbung, was eine gute Reaction auf Chinin abgibt.

Cinchonin $C_{20}H_{24}N_2O$ ist in den meisten Lösungsmitteln schwieriger ich als Chinin, krystallisirt aus Weingeist in glänzenden Prismen und ält sich in den meisten Stücken dem Chinin ähnlich, ist aber weniger kräftig.

Zwei mit Chinin und Cinchonin beziehentlich isomere und vielfach damit einstimmende Substanzen hat man *Chinidin* und *Cinchonidin* genannt. Sie finden gleichfalls in manchen Chinarinden und entstehen daselbst wahrscheinlich erst h Umwandlung der obigen Verbindungen, aus denen man sie auch künstlich tellen kann. Ausserdem existiren noch verschiedene Abkömmlinge der China- n, auf die hier nicht näher einzugehen ist.

1090. Alkaloïde der Strychnosarten. Die Krähenaugen (Samen Strychnos nux vomica) und Ignatiusbohnen (von Strychnos Ignatii) anken ihre höchst giftige Wirkung den Alkaloïden *Strychnin* und *Brucin*. gewinnt sie nach einem ähnlichen Verfahren, wie Chinin etc. aus der arinde und benutzt sie ebenfalls zuweilen als Arzneimittel.

Strychnin $C_{21}H_{22}N_2O_2$ krystallisirt in farblosen rhombischen Säulen, ist Vasser, Aether und starkem Alkohol wenig, in wässrigem Alkohol ziem- leicht löslich; reagirt alkalisch und vereinigt sich mit Säuren zu gut tallisirenden, in Wasser meist löslichen Salzen. (Am häufigsten benutzt *salpetersaures Strychnin*.) Alle Strychninpräparate schmecken im sten Grad bitter und gehören zu den heftigsten Giften. Schon in len Gaben bringen sie Starrkrampf hervor. Mit Strychnin vergifteter sen ist ein gutes (aber mit grösster Vorsicht anzuwendendes!) Vertilgungs- el für Mäuse.

Strychnin und Strychninsalze sind an folgender Reaction leicht zu er Löst man einige Stäubchen davon in einem Tropfen concentrirter *Schw* auf, und fügt ein Körnchen rothes *chromsaures Kali* hinzu, so bildet s prächtig violette Färbung, die nach kurzer Zeit braun und endlich sel gelb wird.

Brucin $C_{23}H_{26}N_2O_4$ ist leichter löslich und bildet gewöhnlich prismatische Krystalle. Sowohl an sich, wie in seinen Salzen nähert sonst sehr dem Strychnin, ist aber weniger giftig. Brucinverbi werden durch *Salpetersäure* schön roth gefärbt.

Diese Färbung entsteht noch sehr deutlich, wenn man zu in conc Schwefelsäure gelöstem Brucin minimale Spuren einer salpetersäurehaltig stanz fügt, und gewährt daher eine sehr empfindliche Reaction auf Nitrat

1091. **Alkaloïde der Solaneen.** — *Atropin* $C_{17}H_{23}NO_3$ findet der Tollkirsche (Atropa Belladonna) und im Stechapfel (Datu monium), sieht äusserlich dem Strychnin ähnlich und ist womögli giftiger. Wegen seiner (in geringerem Grade auch anderen Alkaloï kommenden) Eigenschaft die Pupille stark zu erweitern, findet es Augenheilkunde Verwendung. — Das früher für ein besonderes . angesehene *Daturin* des Stechapfels hat sich mit Atropin als i erwiesen. — *Hyoscyamin* $C_{15}H_{23}NO_3$ ist ein gleichfalls höchst gifti standtheil des Bilsenkrauts (Hyoscyamus niger). — Ueber das den Alkaloïden beigezählte *Solanin* s. § 1084.

1092. Ferner sind noch die giftigen, resp. medicinischen Eigenschaft schiedlicher anderer Gewächse durch Alkaloïde bedingt: so die des Stu (Aconitum Napellus) durch *Aconitin*, die der Herbstzeitlose (Colchicum nale) durch *Colchicin*. Die weisse Niesswurz (Veratrum album) er Eigenschaften durch das höchst giftige und schon in kleinster Menge Niessen erregende *Veratrin*; die Ipecacuanhawurzel durch das brechene *Emetin*, die Pfefferarten durch brennend scharfes *Piperin* u. s. w. Der l Goldregen (Cytisus laburnum) enthält 2 giftige Alkaloïde: *Cytisin* und *Lab*

[redacted]

m Rösten der Kaffeebohnen ein erheblicher Theil des Alkaloïdes verloren. In sseren Mengen genossen verursacht dasselbe Zittern und Herzklopfen und n selbst den Tod herbeiführen.

Dass der Genuss von Kaffee und Thee den Stoffwechsel verlangsame, d. h. Zerfall der Körperbestandtheile verzögere, ist eine zwar verbreitete, aber irrige nicht. — Die Wirkung speciell des Kaffees ist übrigens z. Th. auch den ttungsprodukten zuzuschreiben und kann daher bis zu einem gewissen Grad ch durch „Kaffeesurrogate" (Cichorien etc.) geleistet werden.

Das Caffeïn gehört zu den wenigen Pflanzenalkaloïden, die man auch ntlich dargestellt hat, und zwar aus dem

Theobromin $C_7H_8N_4O_2$. Dieses findet sich in den Cacaobohnen (Früchten Theobroma Cacao) und in der daraus bereiteten Chocolade. Man gewinnt es dem Cacao, wie das Caffeïn aus dem Thee. Es ist ein farb- und geruchloses, s bitter schmeckendes Krystallpulver; in Wasser, Alkohol, Aether schwerlich, unzersetzt sublimirbar und überhaupt dem Caffeïn ähnlich. — Da sich die ammensetzung des letztern von der des Theobromins um + CH_2 unterscheidet, darf man das Caffeïn betrachten als *Methyl-Theobromin*. In der That gelingt Caffeïn zu erhalten, wenn man Theobrominsilber und Jodmethyl in verschlossenen ren erhitzt:

$$\underset{\text{Theobrominsilber}}{C_7H_7N_4O_2.Ag} + \underset{\text{Jodmethyl}}{CH_3J} = \underset{\text{Jodsilber}}{AgJ} + \underset{\substack{\text{Methyltheobromin}\\(\text{Caffeïn})}}{C_7H_7N_4O_2.CH_3}$$

---

6) Bitterstoffe.

1094. So benennt man im allgemeinen diejenigen bitter schmeckenden nzenbestandtheile, welche nicht die Eigenschaften von Alkaloïden besitzen. hon oft von medicinischer Wirkung, sind die Bitterstoffe chemisch meist fferenten Charakters. Ihre Constitution ist nicht aufgeklärt, und manche im reinen Zustand überhaupt noch kaum näher bekannt. Sie kommen ziemlich verbreitet, aber selten in grösserer Menge vor und scheinen das Leben der Pflanzen von untergeordneter Bedeutung. — Als Beispiele en erwähnt sein:

Aloïn $C_{17}H_{18}O_7$, der wirksame Bestandtheil der Aloë, eine sehr bitter meckende, stark abführende Substanz, welche in feinen Nadeln krystallisirt in Wasser wie Alkohol ziemlich leicht löslich ist.

Pikrotoxin $C_{12}H_{14}O_5$, in den Kokkelskörnern (von Menispermum ulus), ist ebenfalls krystallisirbar, sehr bitter und von bedeutend giftiger kung. — *Quassiin* $C_{10}H_{12}O_3$ ist der wirksame Bestandtheil des benten (häufig als Fliegengift benutzten) Quassiaholzes;

Antiarin $C_{14}H_{20}O_5$ das, zumal direct ins Blut gebracht, schon in äusserst inger Menge tödtlich wirkende Princip des javanischen Upasgifts (aus tiaris toxicaria).

Santonin $C_{15}H_{18}O_3$ bildet den wirksamen Bestandtheil des sogen. Wurmnens (ungeöffnete Blüthen von Artemisia santonica), krystallisirt in farbn Prismen, ist in Wasser schwer löslich und von schwach bitterem Geack. Es dient zum Vertreiben der Eingeweidewürmer, wirkt in grossen en giftig und verursacht einen eigenen Reiz auf das Auge („Gelbsehen").

Peucedanin $C_{24}H_{24}O_6$, aus der Wurzel von Peucedanum officinale, krystalli aus Alkohol in glänzenden Prismen und gibt beim Kochen mit Kali *Angelica* (§ 991). — Fast alle Pflanzenextracte enthalten irgend welche bitter schmeck Bestandtheile, die aber grösstentheils noch nicht näher bekannt sind. — Den Bi stoffen anzureihen, wenn auch nicht dem Pflanzenreiche entstammend ist

Cantharidin $C_5H_6O_2$. Es findet sich in den sogen. **spanischen Flie** (einer Käferart: Lytta vesicatoria), kann daraus durch Extraction mit Alk und Umkrystallisiren aus Aether in farblosen Krystallen erhalten werden wirkt innerlich als heftiges Gift, auf die Haut gebracht **Blasen** ziehend.

---

7) Farbstoffe und Chromogene.

1095. Mit ersterem Namen bezeichnet man wirklich gefärbte Ver dungen, mit dem zweiten an sich ungefärbte Substanzen, aus denen durch Umwandlungsprocesse farbige Verbindungen hervorgehen. In die Sinne haben wir Repräsentanten beiderlei Art bereits mehrfach kennen gel (so namentlich unter den Derivaten des *Anilins*, *Anthracens* etc.). Was unter gegenwärtiger Gruppe zusammenfassen, sind sehr verschiedenartige ihrer Constitution meist noch unaufgeklärte Substanzen, welche vorwieg oder ausschliesslich dem Pflanzenreich angehören.

a) Die eigentlichen Farbstoffe

sind meist chemisch indifferente Verbindungen, von denen manche ebensowohl Bitterstoffen zugezählt werden könnten und oft auch zugezählt werden.

1096. *Curcumin* $C_{10}H_{10}O_3$, der Farbstoff der gelben **Curcumawur** lässt sich derselben durch Alkohol, Aether oder Benzol (nicht durch Wa entziehen und krystallisirt in orangegelben Krystallen mit grünlicher Fl escenz. Alkalien lösen das Curcumin mit dunkel **braunrother** Färb welche auf Zusatz von Säuren (unter theilweiser Abscheidung der Verbind wieder in **Gelb** übergeht. Da höchst geringe Mengen basischer resp. sa Substanzen für diesen Farbenwechsel genügen, so benutzt man mit Curc [redacted]

1097. Von dem Holzkörper gewisser Pflanzen (**Farbhölzern**) eigen-
lichen Farbstoffen ist folgendes zu vermerken. — Das bekannte Blau-
lz (Campecheholz) verdankt sein Färbungsvermögen dem

Hämateïn $C_{16}H_{12}O_6$, welches mit Basen roth, violett oder blau ge-
bte Verbindungen eingeht. Der Farbstoff ist in dem frischen Holze nicht
ig gebildet, sondern entsteht erst durch Liegen an der Luft aus dem
in enthaltenen *Hämatoxylin* $C_{16}H_{14}O_6$, das demnach als „Chromogen" wirkt.
rch Extraction des Holzes mit Aether gewinnt man diese letzte Verbin-
g in blassgelben Prismen. In Berührung mit Luft und ätzenden oder
lensauren Alkalien, Ammoniak u. s. w. (Spuren dieser Stoffe genügen)
t das Hämatoxylin in lebhaft gefärbte Hämateïnverbindungen über.

Aus der dunkelvioletten Lösung von *Hämateïn-Ammoniak* erhält man durch
atz von Essigsäure reines Hämateïn in Gestalt eines braunen Niederschlags.
Mit frisch bereiteter Hämatoxylinlösung getränktes Papier verräth die geringsten
ren alkalisch reagirender Substanzen (z. B. von Ammoniak in der Luft)
h die alsbald eintretende, von Hämateïnbildung herrührende Violettfärbung.
Uebrigens dient das Campecheholz vermöge seines Gehaltes an Gerbstoffen
häufig zum Schwarzfärben (§ 1085).

Brasilin $C_{22}H_{20}O_7$, das färbende Princip des Fernambuk- oder Roth-
zes, bildet an sich goldgelbe Krystalle, die an der Luft bald roth werden
sich bei Gegenwart kleiner Mengen von Alkalien mit hochrother Farbe
. — ***Santalin*** $C_{15}H_{14}O_5$, der färbende Bestandtheil des Sandelholzes
Pterocarpus santalinus), ist ein rothes krystallinisches Pulver und ver-
sich als schwache Säure (*Santalsäure*).

1098. **Carmin.** Dieser schöne Farbstoff enthält als wesentlichen Bestand-

Carminsäure $C_{17}H_{18}O_{10}$, die in einigen Blüthen (z. B. von Monarda
na) fertig gebildet vorkommt, hauptsächlich aber von gewissen Schild-
en erzeugt wird. Die Cochenille des Handels besteht aus getrockneten
nplaren der Cactus-Schildlaus (Coccus cacti) und zwar aus den weib-
n Thieren, die man oberflächlicher Aehnlichkeit halber früher für eine
Früchte ansah (daher „Cochenillekörner"). Wird die Cochenille mit
ser gekocht, so geht (nebst einigen anderen Stoffen) Carminsäure in
ung. Durch Zusatz von Bleizucker erhält man deren unlösliches Blei-
als Niederschlag, welcher nach Behandlung mit Schwefelwasserstoff und
ltriren des Schwefelbleies eine Lösung von reiner Carminsäure ergibt.
e verbleibt beim Abdampfen als purpurrothe, amorphe, in Wasser und
hol lösliche Masse. — Die Salze der Carminsäure sind meistens unlös-
daher letztere in den Lösungen alkalischer Erd- und vieler anderer
llsalze Niederschläge erzeugt. Diese sind von tief purpurner Farbe,
gilt das besonders von dem durch Fällung mittelst Alaunlösung und
moniak zu erhaltenden Aluminiumsalze (Carminlack), sowie einer mittelst
solution niederzuschlagenden Zinnverbindung.

Mit verdünnter Schwefelsäure gekocht, spaltet sich die Carminsäure in eine
wenig bekannte Zuckerart und einen neuen dunkelrothen Farbstoff: *Carmin-*
$C_{11}H_{12}O_7$, welchem Verhalten zufolge man die Carminsäure den Glycosiden
len kann.

Die sogen. Kermeskörner oder Scharlachbeeren sind die getrockneten
chen einer andern Schidlaus (Coccus ilicis, auf Quercus coccifera lebend)

und scheinen ebenfalls Carminsäure als färbenden Bestandtheil zu e (Gleichen Namen führen übrigens auch die einen nicht näher unte Farbstoff enthaltenden, wirklichen Früchte von Phytolacca decandra). zwar nicht technisch verwerthbarer, aber für die Existenz der lebende höchst bedeutsamer Farbstoff ist

1099. ***Chlorophyll oder Blattgrün.*** — Die grünen Theile der verdanken ihre Farbe sehr kleinen, in den Zellen abgelagerten Kör Chlorophyllkörner genannt. Die Chlorophyllkörner enthalten ver mässig nur geringe Mengen von wirklichem *Chlorophyll*-Farbstoff; d wiegende Antheil besteht aus eiweissartiger, von Wachs, Fett etc. be — an sich daher ungefärbter Masse. Durch Ausziehen der Blät Alkohol oder Aether lässt sich das Chlorophyll auflösen, und ma danach jene Körnchen der Färbung beraubt, der Form nach aber er

Leider ist das Chlorophyll seinem Wesen nach noch nicht g klargestellt, da man es nicht vollkommen rein isoliren kann. Die mittel, mittelst deren man das Chlorophyll den Pflanzen entzieht, immer zugleich auch anderweitige Stoffe (namentlich Fett und Wac von denen der leicht zersetzliche und nicht krystallisirende*) Farbst völlig zu trennen ist.

Das Verfahren, ihn möglichst rein zu gewinnen, ist folgendes: D Ausziehen der Blätter mit Alkohol erhaltene, schön grüne Flüssigkeit frisch gefälltem Thonerdehydrat geschüttelt, wobei dieses den Farbstoff und einen grünen Farblack (§ 710) bildet, während Fett, Wachs etc. i verbleiben. Der ausgewaschene Niederschlag gibt an siedenden Alk Chlorophyll (wenigstens theilweise) wieder ab, und aus dieser wesen Chlorophyll enthaltenden Flüssigkeit lässt sich dasselbe durch Abdampfen g

Eigenschaften: Das möglichst gereinigte Chlorophyll ist eine blaugrüne Masse, unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Benzin. Die Lösungen erscheinen im durchfallenden Licht grasg

[redacted]

Die Zusammensetzung des Chlorophylls ist noch nicht sicher ermittelt, ch weniger eine verlässliche Formel aufgestellt worden. Den vorhandenen ualysen zufolge scheint es zwischen 60 bis 70 pCt. *Kohlenstoff* und etwa lb so viel *Sauerstoff* zu enthalten; der Rest ist *Wasserstoff*. (Nach einigen ıgaben enthält es immer auch *Stickstoff*, nach anderen nur wenn es nicht in ist.) Einige Chemiker vermuthen, dass das Chlorophyll überhaupt keine uheitliche Verbindung, sondern aus mehreren zusammengesetzt sei.

Schüttelt man eine Lösung von Chlorophyll in starker Salzsäure mit Aether, färbt sich nach eingetretener Sonderung der Aether goldgelb, die Salzsäure hahe indigoblau; es ist jedoch fraglich, ob diese verschieden färbenden Stoffe, lche man *Xanthophyll* und *Kyanophyll* genannt hat, Bestandtheile des grünen lorophylls ausmachen, oder erst durch Zersetzung entstehen. (Eine ähnliche nderung der Farben tritt ein, wenn man alkoholische Chlorophylllösung mit nzol versetzt — was einigermassen für erstere Annahme spricht.)

Die meisten Beobachter haben in dem Chlorophyll etwas *Eisen* gefunden. dasselbe dem Farbstoff selbst zugehört, ist noch nicht sicher entschieden. hl aber, dass dieser ohne Mitwirkung von Eisen durchaus nicht entstehen nn. Pflanzen, die in ihrer Nahrung kein Eisen vorfinden, ermangeln der lön grünen Farbe („Bleichsucht" der Pflanzen; vergl. auch § 750). — Da Chlorophyll sich erzeuge, sind ferner erforderlich: angemessene Temperar und ausreichende Helligkeit.

Bei anhaltend niederer Temperatur findet man, dass Pflanzen zwar mitunter h wachsen, aber sehr bleich erscheinen. — Noch deutlicher zeigt sich der Ein- s des Lichts. Im Zimmer, also bei spärlicher Beleuchtung gezogene Pflanzen ęen bekanntlich niemals das kräftige Grün der im Freien wachsenden Exemplare. völliger Dunkelheit bleiben oder werden sie ganz blass. (Sie gehen dann — ı aus Mangel an Chlorophyll — binnen kurzem zu Grunde. s. w. u.). Junge nlinge, Blattknospen ergrünen erst in dem Masse, als sie dem Licht zugäng- werden. (Einzige Ausnahme bei gewissen Nadelhölzern, deren Keimlinge unbekannten Gründen schon unter der Erde grün werden).

1100. Die hohe Bedeutung des Chlorophylls für die Pflanzen (und da- indirect für alle übrigen Geschöpfe) liegt begründet in seiner unerläss- en Mitwirkung bei der Assimilation. Die Zerlegung der *Kohlensäure* ihre Verarbeitung zu organischer Pflanzensubstanz (§§ 459 u. ff.; 935) et nur statt bei Gegenwart von Chlorophyll, dessen Rolle dabei freilich ı räthselhaft ist.

Dass die Mitwirkung für den erwähnten Vorgang in der That unentbehrlich, ɔt sich u. a. aus folgenden Erfahrungen: 1) Pflanzen, welche ihrer Natur nach Chlorophyll enthalten (Pilze und sonstige niedere Gewächse; von höheren: isse Schmarotzer), sind niemals im Stande Kohlensäure zu zerlegen, sondern sen behufs ihres Wachsthums fertige organische Substanzen aufnehmen.

2) Zufällig oder absichtlich herbeigeführter Mangel an Chlorophyll bei höheren ächsen hat alsbaldigen Stillstand des Wachsthums (d. h. der Vermehrung an kener Substanz) und binnen kurz oder lang das völlige Eingehen der Pflanze Folge. — Man beobachtet dies zumal deutlich an Pflanzen, welche aus Mangel Licht kein Chlorophyll ausbildeten. Derartige (sogen. „etiolirte") Pflanzen men oft höchst abnorme Gestaltungen an, strecken sich sehr in die Länge, ichsam als ob sie gewaltsam dem Licht zustrebten, gehen aber, da sie keiner- Trockengewichtszunahme erfahren, bald aus Erschöpfung zu Grunde. (Zeigt h sehr schön an im Dunkeln keimenden Erbsen, im Keller auswachsenden toffeln etc.). — Werden etiolirte Pflanzen noch rechtzeitig dem Licht wieder- eben, so ergrünen sie baldigst und zeigen von da ab normales Wachsthum.

3) Für unmittelbare Betheiligung des Chlorophylls an dem Assimilations- cess spricht endlich die Bildung von *Stärkemehl*, die (nach § 1073) innerhalb Chlorophylls selbst rasch vor sich geht, wofern die sonstigen Bedingungen besondere Kohlensäure und Licht) hierfür gegeben sind.

1101. Die herbstliche Verfärbung der Blätter **beruht auf ei**
wandlung des Chlorophylls in andere, noch wenig bekannte Farbst
meist eintretende Gelb wird gewöhnlich dem *Xanthophyll* (s. o) zuges
— Von den mannigfachen Farbstoffen der Blumen sind nur
(wie der des Safflors, § 1096) genauer untersucht; meist sind s
minimaler Menge vorhanden und zugleich so wenig beständig, dass
scheidung reiner Verbindungen nicht gelingt. Zu den praktisch v
baren gehört u. a. der den Crocus-Blüthen entstammende Saffran.
ihre Entstehung weiss man nur soviel, dass sie unabhängig vom I
sich geht, da im Dunkeln aufbrechende Blüthen nicht mindere Farb
zeigen. — Aehnlich unzureichend sind unsere bisherigen Kenntnisse
der Farbstoffe der meisten Früchte, Beeren etc.

b. Chromogene.

1102. Von Substanzen, die erst durch chemische Umwandlung
gefärbte Verbindungen liefern, haben wir bereits mehrere beiläufig
gelernt. So sind die *Ruberythrinsäure* des Krapps, (aus welcher das
entsteht, § 1060) und das *Hämatoxylin* des Blauholzes (§ 1097)
Chromogenen zu zählen. — Als solche verhalten sich ferner gewisse Fl
säuren, welche (wie die *Evernsäure* u. a.) einer leichten Umwan
Orcin fähig sind. Letzteres geht bei Gegenwart von Sauerstoff und A
in lebhaft gefärbtes *Orceïn* über und liefert damit das Material ein
schon früher erwähnter Flechtenfarbstoffe („Orseille", „Persio",
mus" etc.; s. § 1039). — Der wegen seiner Farbenschönheit und Bestä
mit Recht so geschätzte

1103. Indigo ist gleichfalls kein fertiges Pflanzenprodukt, sonde
sich erst aus einem in verschiedenen Pflanzen enthaltenen, aber für si
wenig bekannten Chromogen *Indican*. Unter den Indigo liefernden Ge
stehen die meist in Ostindien einheimischen Indigofera-Arten

[redacted]

nd Alkohol behandelt, wodurch die oben genannten Beimengungen gelöst rden. Durch vorsichtiges Erhitzen des Rückstandes (oder auch des ursprünglichen Indigo) lässt sich ganz reines Indigblau absublimiren, wobei ilich immer ein Theil zersetzt wird. — Die vortheilhafteste Art der Darstellung beruht darauf, dass man das im Indigo enthaltene Indigblau durch handlung mit Reductionsmitteln zunächst in lösliches *Indigweiss* (s. u.) rführt, welches durch Berührung mit Sauerstoff leicht in Indigblau sich kwärts verwandelt. Dies kann z. B. geschehen, indem man zerriebenen digo mit Traubenzucker und alkoholischer Aetzkalilösung in einer verlossenen Flasche längere Zeit schüttelt, nach eingetretener Entfärbung Flüssigkeit abfiltrirt und der Luft aussetzt. Die Lösung färbt sich da rasch wieder blau und scheidet das in der alkalischen Flüssigkeit nicht hr lösliche Indigblau bald vollständig ab. Statt des Traubenzuckers können ch andere Reductionsmittel dienen; die Färber z. B. benutzen zur Herllung der sogen. Indigoküpe (s. u.) ein Gemenge von Eisenvitriol und lkmilch.

Das Indigblau bildet, auf nassem Wege erhalten, ein tiefblaues Pulver, beim Reiben Kupferglanz annimmt. Durch Sublimation gewinnt man es kleinen, fast kupferrothen Krystallen, die zerrieben ein blaues Pulver geben. besitzt weder Geschmack noch Geruch, ist in Wasser, Alkohol. Aether. dünnten Säuren und Alkalien unlöslich. Concentrirte (am besten rauchende) wefelsäure löst es mit schön blauer Färbung (s. u.). Salpetersäure zert, zumal in der Wärme, die blaue Farbe sehr schnell, was man zum chweis dieser Säure (§ 176), sowie zur Darstellung des *Isatins* (s. d.) utzt. Auch Chlor zerstört den Farbstoff sofort. Trocken vorsichtig ärmt, verflüchtigt sich das Indigblau in purpurnen Dämpfen; bei raschem itzen zersetzt es sich und liefert u. a. *Anilin* (§ 1035).

1104. Von den ziemlich zahlreichen Abkömmlingen*) des Indigblau g folgendes hier genügen. — Beim Auflösen von Indigblau (oder Indigo) concentrirter Schwefelsäure bilden sich eigenthümliche Säuren: *Indigblauwefelsäure* und *Purpurschwefelsäure.*

Indigblauschwefelsäure $C_{16}H_{10}N_2O_2(SO_3)_2$ entsteht vorwiegend, wenn n einen bedeutenden Ueberschuss von Schwefelsäure (15 Th. englische oder Th. rauchende Schwefelsäure) einige Tage lang auf den Indigo einken lässt.

Um sie von unverändert bleibender Schwefelsäure zu trennen, legt man in mit Wasser verdünnte Flüssigkeit gereinigte Wolle, welche die Indigblauwefelsäure in ihrer Faser fest bindet und sich dadurch schön blau färbt, während freie Schwefelsäure gelöst bleibt und durch Waschen mit Wasser entfernt den kann. Durch Auskochen mit kohlensaurer Ammoniaklösung lässt sich Wolle die Indigblauschwefelsäure wieder entziehen und durch Zusatz von Bleiker in das unlösliche Bleisalz überführen, welches, nach erfolgtem Auswaschen ch Schwefelwasserstoff zersetzt, endlich die reine Säure ergibt. (Man erhält, Folge der reducirenden Wirkung des Schwefelwasserstoffs, zunächst eine farb- Lösung von *Indigweissschwefelsäure*, die sich aber an der Luft sehr schnell zu igblauschwefelsäure oxydirt.)

---

*) Sie werden, wie das Indigblau selbst, häufig als eine eigene Art von aolderivaten" betrachtet, deren wahre Constitution indessen noch streitig.

Die reine Indigblauschwefelsäure ist eine blaue, amorphe Masse, die in Wasser wie Alkohol leicht löst. Sie wird durch Erhitzen zersetzt, sch herbe und löst Eisen und Zink ohne Wasserstoffentwicklung auf, inde zu farbloser *Indigweissschwefelsäure* reducirt wird. Die nämliche Verände wird auch durch andere Reductionsmittel, z. B. Schwefelwasserstoff (herbeigeführt. — Ihre Salze sind gleichfalls amorph.

Indigblauschwefelsaures Kalium und das entsprechende Natriumsalz kor unter dem Namen Indigcarmin oder löslicher Indigo in den Handel. gewinnt sie im Grossen, indem man zu der Lösung von Indigo in Schwefel schwefelsaure Alkalien im Ueberschuss zufügt, wobei sich der (in Gege solcher Salze unlösliche) Indigcarmin als blauer Niederschlag abscheidet, den mit wenig Wasser abwäscht und auspresst. So erhält man den Indigcarmi eine fast kupferfarbene, fein zertheilte blaue Masse, die sich in reinem W mit tiefblauer Färbung auflöst.

Purpurschwefelsäure, Phönicinschwefelsäure $C_{16}H_{10}N_2O_2 . SO_3$ b sich neben der vorigen, wenn man zum Lösen des Indigo weniger Schw säure anwendet, wonach sie sich beim Verdünnen mit Wasser als b Niederschlag abscheidet. In reinem (säurefreien) Wasser löst sie sich ihre Salze sind purpurroth, geben aber ebenfalls blaue Lösungen. —

Mittelst Schwefelsäure gelöster Indigo wird in der Färberei häufig nutzt, und zwar insbesondere zum Färben der Wolle. Die damit erz Färbungen führen den Namen Sächsischblau.

Indigweiss $C_{16}H_{12}N_2O_2$ unterscheidet sich vom Indigblau durch Mehrgehalt H_2, und entsteht daher aus jenem durch Einwirkung reducir Mittel (§ 1103). Aus seiner in oben beschriebener Weise zu erhalt alkalischen Lösung scheidet es sich auf Zusatz von Salzsäure als w Niederschlag ab, der bei völligem Abschluss der Luft getrocknet, ein w krystallinisches Pulver darstellt. — Das Indigweiss ist geruch- und geschma in Wasser und verdünnten Säuren unlöslich. An der Luft geht es, i im feuchten Zustand rasch wieder in *Indigblau* über. In Alkalien löst es

[redacted]

insäure (*Trioxindol*) $C_{16}H_{14}N_2O_6$ über. — Mit Reductionsmitteln (Natriumamalgam, staub etc.) behandelt, wird das Isatin nicht, wie man erwarten könnte, rück-rts in Indigblau umgewandelt, sondern es bilden sich durch gleichzeitige Auf-me von Wasserstoff eigene Derivate (*Dioxindol* $C_{16}H_{14}N_2O_4$, *Oxindol* $C_{16}H_{14}N_2O_2$ d endlich *Indol* $C_{16}H_{14}N_2$), die z. Th. den Charakter schwacher Basen besitzen.

---

8) Aetherische Oele.

1105. Unter ätherischen oder flüchtigen Oelen versteht man gewisse hr oder minder leicht sich verflüchtigende Substanzen von chemisch indiffe-ntem Verhalten, welche im Pflanzenreich sehr verbreitet sind und gewöhn-h den charakteristischen starken Geruch der betreffenden Pflanzen ver-sachen.

Mit den eigentlichen (fetten) Oelen haben die gegenwärtigen — abgesehen n der meist flüssigen Form und Schwerlöslichkeit in Wasser — kaum etwas meinsam; der Name rührt wohl daher, dass diese Substanzen Papier u. dergl. h Art der Fette durchscheinend machen, also gewissermassen einen „Fettfleck" eugen, der aber eben wegen der Flüchtigkeit unserer Verbindungen bald wieder schwindet.

Man gewinnt die ätherischen Oele durch Destillation der betreffenden anzentheile mit Wasser, da sie sich in Gemeinschaft mit Wasserdämpfen rwiegend leicht verflüchtigen lassen. — In Wasser lösen sie sich meist nur sehr geringer Menge, die jedoch ausreicht, jenem den Geruch des ätherischen ls mitzutheilen. Mit Alkohol und Aether sind sie sämmtlich leicht misch-. Sie lösen einige Elemente, z. B. Phosphor und Schwefel, besonders ht aber Fette und Harze. Der Geschmack der ätherischen Oele ist eigen-mlich brennend und zugleich aromatisch. Sie sind leicht zu entzünden l geben leuchtende, öfter stark russende Flamme. Beim Verweilen an der ft unterliegen sie rascher oder langsamer einer Oxydation, wobei sie zu-ist in harzartige Verbindungen (s. u.) übergehen.

Hinsichtlich des Aggregatzustandes pflegt man von den eigentlichen, ssigen ätherischen Oelen die bei gewöhnlicher Temperatur festen ampferarten" zu unterscheiden. Viele ätherische Oele trennen sich in Kälte in einen krystallinisch sich abscheidenden Campfer (in diesem Fall h „Stearopten" genannt) und in einen flüssig verbleibenden Antheil laeopten"). Zuweilen sind beide von gleicher, meist jedoch von ver-iedener Zusammensetzung. — Ueberhaupt sind fast alle ätherischen Oele, man sie aus den Pflanzen gewinnt, Gemenge mehrerer (oft isomerer) rbindungen. Die meisten bestehen aus Kohlenwasserstoffen, viele (z. B. mtliche Campferarten) sind sauerstoffhaltig, einige wenige enthalten wefel und Stickstoff.

a) Kohlenwasserstoffe.

1106. Camphene oder Terpene nennt man eine Reihe sehr verbreiteter stanzen, deren Zusammensetzung durch die empirische Formel C_5H_8 aus-ckbar ist. Die oft sehr erheblichen Verschiedenheiten der einzelnen räsentanten müssen daher auf Isomerie oder Polymerie (§ 898) beruhen.

der Dampfdichte zufolge scheint den meisten Terpenen die Mo formel $C_{10}H_{16}$ zuzukommen; über die Constitution ist man noch viel unklaren.

Terpentinöl $C_{10}H_{16}$ ist ein sehr allgemeines Produkt der Nade zumal der Pinus- und Larix-Arten. Der aus zufällig oder absichtli letzten Stellen der Rinde hervorquellende Terpentin (gemeinhin genannt) ist ein Gemenge von Terpentinöl und Fichtenharz. Durch Dest mit Wasser werden diese Stoffe geschieden: das Terpentinöl geht m Wasserdämpfen über, das nicht flüchtige Harz bleibt zurück. — Das T tinöl ist eine farblose, dünne Flüssigkeit von durchdringendem Gen Wasser kaum merklich löslich, mit Alkohol und Aether in jedem Verl mischbar. Spec. Gew. 0,86; Siedepunkt 160° C. Es verbrennt mit le der, russender Flamme. An der Luft zieht es allmählig Sauerstoff an dickflüssiger und verfliegt dann nicht mehr ohne Rückstand, sondern lässt eine harzige Masse.

Bei der langsamen Oxydation des Terpentinöls (auch einiger anderer äth Oele) wird stets auch *Ozon* gebildet (§ 114[2]). — Nach wiederholter Des findet man gewisse physikalische Eigenschaften des Terpentinöls (z. B. der punkt und das optische Drehungsvermögen) mehr oder weniger verände etwas wechselnden Eigenschaften der käuflichen Terpentinölsorten scheine hierdurch, theils durch die verschiedene Herkunft bedingt.

Terpentinöl dient in der Medicin und, da es Harze, Fett u. dergl auflöst, zum Vertilgen von Flecken, zur Bereitung von Firniss, zu dünnen der Oelfarben etc.

Ein Gemisch von Terpentinöl und Weingeist brennt mit hell leuchtend nicht mehr russender Flamme, und wurde unter dem Namen Camphin häufiger als jetzt, in eigens construirten Lampen gebrannt. — Von Abköm des Terpentinöls sind zu erwähnen:

Terpin $C_{10}H_{20}O_2 + H_2O$ (= $C_{10}H_{16} + 3H_2O$; daher früher „Terpentinöl genannt) bildet sich bei längerer Berührung des Oeles mit Wasser, oder

[redacted]

[Eig]enschaften (Geruch z. B.) sind, unter vielen anderen, noch folgende [äth]erische Oele:

Citronenöl $C_{10}H_{16}$, in den Citronenschalen (von Citrus Limonium) ent[h]alten und daraus durch Auspressen oder durch Destillation mit Wasser zu [ge]winnen, besitzt den angenehmen Citronengeruch, ist übrigens dem Terpen[tin]öl sehr ähnlich und geht wie dieses mit Salzsäure eine krystallisirbare [Ve]rbindung ein.

Bergamottöl wird aus den Schalen von Citrus Limetta, *Orangenöl* aus denen [de]r Pomeranze (Citrus Aurantium), das *Orangeblüth- oder Neroli-Oel* aus den [Blü]then verschiedener Citrus-Arten gewonnen. Sie dienen zumeist als wohl[rie]chende Mittel. — *Wachholderbeeröl* ist hauptsächlich in den noch grünen [Bee]ren enthalten und scheint aus zwei verschiedenen, aber isomeren Bestandtheilen [zu] bestehen.

Cautschin $C_{10}H_{16}$ ist ein bei der trocknen Destillation des Kautschuks (s. d.) [sic]h ergebendes Oel, welches die Eigenschaft besitzt, Kautschuk und Guttapercha [zu] lösen.

1107. Abgesehn von den Camphenen, finden sich lediglich aus Kohlen[wa]sserstoffen bestehende ätherische Oele in der Natur verhältnissmässig nur [selt]en. Dahin z. B. das

Rosenöl. Es wird durch Destillation der Rosenblätter mit Wasser [ge]wonnen und scheidet schon in mässiger Kälte einen krystallinischen Be[sta]ndtheil (Rosenölstearopten) aus, der die Zusammensetzung $C_{?}H_{16}$ besitzt. [De]r flüssig bleibende Antheil dieses bekanntlich höchst wohlriechenden Oeles [ist] noch kaum näher untersucht. — Als ein erst in Folge allmähliger Ver[ände]rungen (wahrscheinlich durch Verwesungsprocesse) aus Pflanzenstoffen [her]vorgegangenes flüchtiges Oel darf das

Steinöl oder **Petroleum** aufgefasst werden, dessen zahlreiche Einzel[be]standtheile wir früher bereits betrachteten (§ 949 u. ff.). — Im weiteren [Sin]ne kann man endlich auch die durch trockne Destillation der Steinkohlen [zu] erhaltenden Kohlenwasserstoffe: Benzol, Toluol etc. als flüchtige Oele [be]zeichnen.

b) Sauerstoffhaltige ätherische Oele.

1108. Sie kommen meist in Gemeinschaft mit sauerstofffreien vor, von [den]en sie oft nur schwierig zu trennen sind. Viele sind bei gewöhnlicher [Te]mperatur fest (Campferarten). Einige finden sich in den Pflanzen nicht [fer]tig gebildet, sondern entstehen erst durch besondere Zersetzungen.

Campfer $C_{10}H_{16}O$. Der gewöhnliche Campfer (japanische oder Lauri[ne]n-Campfer) findet sich im Holze des Campferlorbeers (Laurus camphora), [der] besonders in China und Japan einheimisch ist. Er wird durch Destil[lati]on des Holzes mit Wasser gewonnen und durch Sublimation gereinigt. — [De]r Campfer ist eine farblose oder durchscheinende, krystallinische, dabei [zie]mlich weiche und zähe Masse von eigenthümlich durchdringendem Geruch. [Er] schmilzt bei 175° und siedet bei 205°, sublimirt aber schon bei gewöhn[lich]er Temperatur ziemlich rasch, so dass sich die Wände der Gefässe, worin [ma]n ihn aufbewahrt, oft mit glänzenden Krystallen bedecken. Der Campher [ist] leichter als Wasser und darin so gut wie unlöslich; kleine Stückchen

schwimmen darauf mit lebhaft rotirender Bewegung. In Alkohol, Ae fetten und flüchtigen Oelen löst er sich leicht. Er ist sehr entzündbar brennt mit hell leuchtender Flamme. — Dient hauptsächlich als Arzneim und neuerdings auch zur Herstellung von Celluloïd (§ 1066).

Campfer wird durch Alkalien nur schwierig angegriffen, gibt mit Chlor Brom substituirte Verbindungen, mit Salpetersäure erhitzt krystallinische *Cam säure* $C_{10}H_{16}O_4$. — In dem Oel von Matricaria parthenium ist eine Campf enthalten, die sich von dem gewöhnlichen nur durch das optische Verhalten u scheidet: sie polarisirt nach links, der gewöhnliche Campfer nach rechts. — Is mit unserm Campfer ist ferner der sauerstoffhaltige Bestandtheil des Werm öls (von Artemisia absinthium): das bei gewöhnlicher Temperatur flüssige *Absi*

Borneocampfer $C_{10}H_{18}O$ (*Borneol, Camphol*) wird auf Borneo Sumatra aus dem Stamm von Dryobalanops camphora gewonnen und i den meisten Eigenschaften dem gewöhnlichen Campfer sehr ähnlich, von er sich durch plus H_2 unterscheidet. Durch vorsichtige Oxydation Salpetersäure lässt sich dieser Wasserstoffüberschuss wegnehmen, so man gewöhnlichen Campfer erhält. Umgekehrt kann man auch den ge lichen künstlich in Borneocampfer umwandeln, und zwar am leichtesten Zusammenbringen mit Natrium und Wasser. — Dem Borneocampfer is Substanzen sind im Hopfenöl, Cajeputöl, Corianderöl und einigen a enthalten.

Menthacampfer oder ***Menthol*** $C_{10}H_{20}O$ ist der sauerstoffhaltige Anth Pfeffermünzöls, das man aus Mentha piperita durch Destillation mit V gewinnt. Er scheidet sich aus stark abgekühltem Pfeffermünzöl in durchsic Prismen ab, welche leicht schmelzbar, flüchtig und durch starken Pfeffe geruch und -geschmack ausgezeichnet sind.

Aniscampfer oder ***Anethol*** $C_{10}H_{12}O$ bildet die krystallinischen Ausscheid (Stearoptene) des Anis-, Fenchel- und Esdragonöls, krystallisirt i mutterglänzenden Blättchen und riecht stark nach Anis. Im Esdragonöl sich zugleich noch eine isomere flüssige Verbindung. — ***Cederncampfer*** C_1 ist der aromatisch riechende Bestandtheil des Cedernholzes.

1109. Manche ätherische Oele (resp. die sauerstoffhaltigen Antheil

[redacted]

9) Harze und Balsame.

1110. Viele ätherische Oele, zumal die Terpene werden bei längerem weilen an der Luft dickflüssig, zähe und endlich ganz fest, indem sie sich Harze umwandeln. Das „Verharzen" beruht auf einer langsamen dation, die Harze sind durchweg sauerstoffhaltig. In den Pflanzen, wo-st sie wahrscheinlich auf gleiche Weise entstehen, finden sich Harze in sser Verbreitung und meist noch gemischt mit ätherischem Oel, oder adezu darin aufgelöst. Meist sammeln sie sich in besonderen Räumen schen den Zellen (Harzgängen) an, und quellen oft an der Oberfläche der nzen hervor, zumal an verletzten Stellen der Rinde.

Harze, welche kein ätherisches Oel mehr enthalten, sind ziemlich hart artharze"), die häufiger vorkommenden natürlichen Gemische von Harz d ätherischem Oel sind mehr oder minder zähe bis dickflüssig und werden eichharze" oder Balsame genannt. Sind, was gleichfalls nicht selten Fall, Gummi- oder Pflanzenschleim mit zugegen, so spricht man von mmi- oder Schleimharzen. — Niemals bestehen die natürlichen Harze ch abgesehen von den genannten Vermischungen) aus einer einzelnen rbindung, sondern es sind mehr oder minder complicirte Gemenge, deren standtheile sich oft nur schwer von einander trennen und rein gewinnen en.

Die Harze sind im allgemeinen amorphe, durchsichtige oder durch-einende, farblose oder verschiedenartig gefärbte Substanzen. Wenn frei ätherischem Oel, sind sie meistens sehr spröde, leicht zu zerstossen, e Geruch und Geschmack. In Wasser unlöslich, werden sie von fetten l flüchtigen Oelen, mehrentheils auch von Alkohol und Aether leicht auf-ommen. Sie schmelzen meist leicht, nach vorhergehendem Erweichen, zersetzen sich stärker erhitzt unter reichlicher Entwicklung brennbarer npfe. Angezündet geben sie eine stark leuchtende und russende Flamme. n Harz lässt sich ohne Zersetzung verflüchtigen.

Ueberhaupt sind die Harze den Fetten nicht unähnlich. Ihre wesent-en Bestandtheile sind eigenthühmliche, z. Th. noch wenig bekannte Harz-ren, die in mancher Hinsicht an die höheren Glieder der Fettsäurereihe nern und mit starken Basen ebenfalls seifenartige Verbindungen ergeben. Alkalisalze der Harzsäuren: Harzseifen sind gleich den gewöhnlichen Wasser löslich, schäumen sehr stark und werden in analoger Weise durch rseifen" der Harze gewonnen.

Mit ätzenden Alkalien geschmolzen, liefern die Harze mannigfache Pro-te, darunter Fettsäuren und Benzolderivate (*Resorcin*, *Phloroglucin*, *Brenz-thin*, *Protocatechusäure* u. a., §§ 1039; 1040; 1048).

Viele Harze und Balsame finden Anwendung in der Medicin und als driechende Mittel. Ihre Lösungen in Alkohol, fetten oder flüchtigen Oelen en als Firniss: Harzseifen insbesondere zum Leimen des Papiers (§ 1063, nerk.). — Rücksichtlich ihrer Beziehung zu der lebenden Pflanze sind die ze wahrscheinlich nichts anderes als Ausscheidungsprodukte und einer teren Stoffbildung unfähig.

1111. Fichtenharz. Es bildet sich durch Verharzung des Terpen Der den Stämmen der Nadelhölzer entquellende Terpentin (§ 1106) i Gemenge von Terpentinöl und Fichtenharz. Letzteres führt, je nach A Gewinnung und je nachdem es sich dabei mehr oder minder veränder Handel verschiedene Namen:

Gemeines Harz (Waldweihrauch) nennt man die an den St selbst, theils durch Verdunstung, theils durch Oxydation des Terpentinö härtete Harzmasse. — Gekochter Terpentin heisst der nach dem K des Terpentins mit Wasser (zum Abdestilliren des Terpentinöls) verblei Rückstand. — Beide enthalten noch Reste von Terpentinöl und Wasser zufälligen Unreinigkeiten. — Die durch Umschmelzen und Durchseihe reinigten Harze gehen, je nach Art des Verfahrens, als weisses und ge Harz, burgundisches Pech, Galipot u. s. w.

Werden die letzten Antheile von Terpentinöl und Wasser durch län Erhitzen entfernt, oder destillirt man den Terpentin ohne Zusatz von W so bleibt Colophonium, als eine durch die Wirkung der Hitze etwas änderte, daher mehr oder minder dunkel gefärbte Harzmasse zurück. Colophonium ist gelb bis braunroth, durchsichtig oder durchscheinend, spröde und leicht pulversirbar, hat einen muschligen Bruch, ist geruch- und geschmacklos und wird (was auch von anderen Harzen durch Reiben sehr stark elektrisch. In der Wärme schmilzt es nach gängigem Erweichen; in Weingeist, Aether, Schwefelkohlenstoff, fetten flüchtigen Oelen löst es sich auf.

Durch eine bei möglichst niederer Temperatur vorgenommene tr Destillation harziger Hölzer („Theerschwelerei") gewinnt man harz Theersorten (anfangs weissen, zuletzt schwarzen Theer), welche, Wasser destillirt, ein unreines Terpentinöl, sogen. Kienöl abgeben und oder minder erheblich veränderte Harzmassen zurücklassen. Diese fü den Namen Pech. Das weniger veränderte, hellere Produkt wird wei Pech, das stärker veränderte, sehr dunkel gefärbte schwarzes Pech (Sch [redacted]

ch wenig bekannten Harzbestandtheilen — *Zimmtsäure*, *Benzoësäure* und omatische Aetherarten (§§ 1045; 1054).

Copaivabalsam ist dem gewöhnlichen Terpentin ziemlich ähnlich und enthält eine eigenthümliche (wahrscheinlich mit Sylvinsäure isomere) *Copaïvasäure.*

Benzoëharz stammt von Styrax benzoin, und wird hauptsächlich auf den tindischen Inseln durch Einschneiden der Rinde dieses Baumes gewonnen. s ist eine spröde, glänzend gelblichbraune Masse, mit weisslichen Stücken n mandelartigem Aussehen durchsetzt. Der sehr angenehme Geruch rührt n einer geringen Menge ätherischen Oeles her. Ausser verschiedenen Harzren ist ein wesentlicher Bestandtheil dieses Harzes die *Benzoësäure* (§ 1045).

1113. **Gummilack** wird aus mehreren Feigenarten Ostindiens (Ficus ligiosa, indica etc.) durch den Stich einer Schildlaus (Coccus Lacca) zum usfliessen gebracht und kommt in verschiedener Form in den Handel. Noch f den Zweigen sitzend heisst das Harz Stocklack, davon abgelöst Körnerck; durch Umschmelzen gereinigt und in dünne Blätter gegossen Schellack. tzterer wird am meisten benutzt. — Der Schellack bildet röthlichbraune rchscheinende Blätter, schmilzt in der Wärme unter Verbreitung eines enthümlichen angenehmen Geruchs zu einer zähen Flüssigkeit und löst h in den gewöhnlichen Lösungsmitteln der Harze leicht auf. Die weinstige Lösung dient vielfach als Firniss, sowie zur Erzeugung der Holzlitur. Ausserdem dient Schellack zum Kitten, namentlich aber zur Bereing von Siegellack.

Die besseren Siegellacksorten bestehen wesentlich aus (durch Zinnober etc. färbtem) Schellack; die ordinären erhalten Zusätze von Colophonium, Wachs, eide u. s. w., oder bestehen auch wohl nur aus derartigen Materialien. — Für nche Zwecke (farblose Kitte z. B.) bedient man sich des durch Chlor geeichten Schellacks. — Die chemische Natur dieses Harzes ist nur ungegend bekannt.

Copal stammt von in Ost- und Westindien einheimischen Bäumen ymenäa-Arten). Er ist ein dem Bernstein ähnliches, sprödes, ziemlich rtes und glänzendes Harz von gelblicher bis bräunlicher Farbe und chselnder Durchsichtigkeit; besitzt weder Geruch noch Geschmack. wierig löslich in Alkohol, leichter wenn man ihn zuvor mit Aether beadelt, worin er stark aufquillt. Diese, oder besser eine mit Terpentinöl r Leinöl bereitete Lösung dient als Copalfirniss. Die Auflösung wird allen Fällen befördert, wenn man den Copal zuvor in gelinder Hitze scharf knete. Der Copal scheint aus mehreren Harzen zu bestehen, die im nen Zustand noch nicht näher bekannt sind.

Dammar (von Dammara orientalis) theilt viele Eigenschaften des vorigen, aber heller gefärbt oder ganz farblos und gibt mit Terpentinöl einen sehr chsichtigen Firniss. — Aehnliches gilt von **Mastix** und **Sandarak**, die man benutzt, um auf Papier radirte Stellen wieder glatt und beschreibbar zu hen. — **Olibanumharz** stammt von Bäumen Ostindiens und Afrikas, verset beim Verbrennen einen angenehmen Geruch und dient als Weihrauch.

Guajakharz (von Guajacum officinale) kommt in braunen oder grünblauen cken in den Handel und ist dadurch ausgezeichnet, dass es sich unter dem fluss oxydirender Mittel tiefblau färbt. Namentlich die alkoholische Lösung ein damit bestrichenes Papier wird durch Ozon, Salpetersäure, Chlor, Brom sehr schnell, an der atmosphärischen Luft allmählig gebläut.

1114. **Bernstein** ist ein im Laufe der Zeit verändertes („fossiles" vorweltlicher Nadelholzarten. Er wird hauptsächlich aus dem angeschwe Sande der preussischen Ostseeküste gegraben, oft auch durch die Mee ans Ufer gespült. Zuweilen trifft man ihn auch in Braunkohlenlagern der Bernstein früher weich, d. h. von der Beschaffenheit eines I gewesen sein muss, geht daraus hervor, dass man im Innern der Stü weilen wohlerhaltene Insecten findet und zwar durchweg ausgestorben den gegenwärtig an Nadelhölzern noch lebenden ähnliche Arten. — De stein bildet ziemlich harte und spröde Stücke von zuweilen sehr ansel Grösse, ist glasglänzend, durchsichtig oder durchscheinend und von thümlich blass- bis braungelber Färbung. Beim Reiben wird er el und verbreitet dabei, sowie beim Erwärmen, einen angenehmen Geruch. etwas schwerer als Wasser (spec. Gew. 1,065) und darin unlöslich; in Aether, Terpentinöl etc. ist er nur theilweise löslich. Durch Schmel 280°) wird er verändert und löst sich dann in den genannten Mitt ständig auf (Bernsteinfirniss). Neben mehreren Harzen enthält der B *Bernsteinsäure* (§ 1000), die man am besten durch trockne Destillation gewinnt, wobei zugleich brennbare Gase und ein brenzlich riechend tiges Oel (Bernsteinöl) gebildet werden. Die schöneren Stücke des Be dienen zu Schmucksachen, die Abfälle zur Bereitung von Firniss un steinsäure. — Ein den Harzen nahestehendes, gleichfalls fossiles ist der

Asphalt (Erdpech, Bitumen). Er findet sich in derben, schwarzen oder schwarzbraunen, pechähnlichen Massen auf der Erde verbreitet, theils durch verschiedene Gesteine versprengt, theils in ständigen Ablagerungen; massenhaft schwimmt er auf dem Was Todten Meeres. Der Asphalt gibt beim Reiben oder Erwärme eigenthümlich unangenehmen („bituminösen") Geruch, schmilzt geg

[redacted]

nt und von Ferula asa foetida herstammend: **Gummigutt** von schön gelber bung und daher als (giftige) Malerfarbe benutzt: **Gummi-Ammoniacum**, **phorbium**, **Galbanum**, **Myrrhe** u. a. m.

---

10) Kautschuksubstanzen.

1116. Die wenigen hierher gehörigen Stoffe haben in der Art ihres Vorkommens und in ihrem Verhalten manches mit den Harzen gemeinsam, je-:h besondere physikalische Eigenschaften und unterscheiden sich chemisch a jenen dadurch, dass sie keinen Sauerstoff, sondern nur *Kohlenstoff* und *sserstoff* enthalten. Ihre Zusammensetzung entspricht wahrscheinlich der rmel C_5H_8, wonach sie mit Terpentinöl und den übrigen Terpenen isomer in würden.

Die Elementaranalyse ergibt rund 88 pCt. Kohlenstoff und 12 pCt. Wasserff, — woraus sich, unter Berücksichtigung der bei derart schwierig zu reinigenden bstanzen nicht zu vermeidenden Fehler, ebensowohl die Formeln C_6H_{10} oder C_8H_{14} rechnen lassen.

Kautschuk (Gummi elasticum, Federharz), der bekannteste Repräsentant ser Gruppe, ist in dem Milchsaft mehrerer tropischer Bäume enthalten. e wichtigsten Kautschuk führenden Pflanzen sind: Siphonia elastica (Braien), Urceola elastica und Ficus elastica (Ostindien; — letztere ist der uns als Zierpflanze beliebte „Gummibaum"). — Der Milchsaft enthält Kautschuksubstanz in Form kleiner Kügelchen suspendirt und scheidet nach längerem Stehen als consistentere, rahmartige Schicht ab. Der rch den Handel zu uns gelangende Kautschuk ist durch Eintrocknen des lchsafts gewonnen und enthält mithin ausser der eigentlichen Kautschukbstanz auch die übrigen Saftbestandtheile, nämlich kleine Mengen von rzen, eiweissartigen Stoffen und anorganischen Salzen.

Um das Eintrocknen zu beschleunigen, wird der Milchsaft an Ort und Stelle f Thonformen (meistens von Flaschengestalt) gestrichen, die man an der Sonne er über Feuer abtrocknen lässt, von neuem bestreicht u. s. f., bis eine Schicht n gewünschter Dicke erzielt ist. Indem man nachher den Thon durch Zerpfen oder Aufweichen mit Wasser entfernt, ergeben sich die hohlen Kautschuktel oder -flaschen des Handels.

An sich ist der Kautschuk wenig gefärbt und in dünnen Schichten ganz rchsichtig. Die gelbbraune bis schwarze Färbung der Handelswaare rührt n dem Austrocknen über Feuer her. Er besitzt das spec. Gew. 0,925, ist rchaus amorph und bei mittlerer Temperatur im höchsten Grade elastisch. der Kälte wird er hart, aber nicht spröde, beim Erwärmen weich, zähe d klebrig. In diesem Zustand lässt er sich strecken und walzen, behält :h dem Erkalten die ihm so ertheilte Form bei und erscheint von neuem stisch. Mit frischen Schnittflächen zusammengepresst, haften zwei Kautukstücke so fest an einander, dass sie sich wie ein Ganzes verhalten. se Eigenschaften sind für die Verarbeitung des Kautschuks sehr werthl, denn durch Schmelzen (bei etwa 200° stattfindend) kann dieses nicht chehen, da er sich alsdann in eine schwarze, schmierige Masse verwandelt, beim Erkalten nicht wieder fest wird. Noch stärker erhitzt, entzündet sich und brennt mit hell leuchtender Flamme und üblem Geruch; bei

Luftabschluss destillirt, liefert er ein Gemenge flüssiger Kohlenwassers sogen. Kautschuköl, dessen wesentlichster Bestandtheil *Cautschin* gen wird (§ 1106).

In Wasser ist der Kautschuk gänzlich, in Alkohol fast unlöslicl Aether, Benzol, Chloroform, Terpentinöl, Schwefelkohlenstoff löst er ziemlich reichlich, aber niemals vollkommen; am vollständigsten in Mischung von Schwefelkohlenstoff mit wenig Alkohol, sowie in dem d trockne Destillation des Kautschuks zu erhaltenden Oel. Derartige Lösu dienen zum Kleben des Kautschuks, zu Kitten und Firnissen, besonders zur Herstellung wasserdichter Gewebe (Regenmäntel etc.). Durch Alk und verdünnte Säuren wird Kautschuk nicht merklich verändert, Chlor g ihn langsam, Salpetersäure (und namentlich auch salpetrige Säure) dag energisch an und zerstört ihn vollständig; dasselbe geschieht durch concent Schwefelsäure.

Vulkanisirter Kautschuk. In gelinder Wärme lässt sich der K schuk mit *Schwefel* zusammenkneten, ohne dass seine Eigenschaften sicl heblich ändern. Wird aber ein solches Gemenge auf 140—160° erhitzt, lässt man Kautschuk in geschmolzenem Schwefel von dieser Temperatur ei Zeit liegen, so wird ein Theil des Schwefels chemisch gebunden und das haltene Produkt, „vulkanisirter Kautschuk" genannt, besitzt wesentlich zwar für die meisten Verwendungen sehr vortheilhaft abgeänderte Ei schaften. Der vulkanisirte Kautschuk ist undurchsichtig hellgrau, bleib der Kälte und Wärme gleich vollkommen elastisch und widersteht Lösu mitteln und chemischen Einflüssen weit besser als der gewöhnliche.

Da vulkanisirter Kautschuk nicht beim Erwärmen erweicht und durch Wa Zusammenkleben etc. verarbeitet werden kann, so müssen die zu fertige Gegenstände aus gewöhnlichem Kautschuk geformt und erst nachher vulka werden. Grössere Gegenstände formt man meistens aus mit gepulvertem Sch in gelinder Wärme zusammengekneteter („geschwefelter") Kautschukmasse [redacted]

Form von Fäden oder Platten zur Herstellung elastischer Gewebe (Gummi-e der Stiefel etc.); der vulkanisirte zu Gummischuhen und zur Her-lung von Röhren und Schläuchen, Ringen und Stopfen für chemische und mische Zwecke.

In letzterer Hinsicht ist ein zu hoher Gehalt an Schwefel (welcher allmählig wittert) zuweilen von Nachtheil. Dieser überschüssige, nicht chemisch ge-lene Schwefel kann durch Auskochen der fertigen Gegenstände mit Aetz-ge entfernt werden, und man erhält so den sogen. „devulkanisirten" Kaut-ik, welcher das äussere Ansehen des natürlichen, aber übrigens die Eigen-ften des vulkanisirten besitzt.

Der Kautschuk gilt zwar gemeinhin als „luftdicht", gestattet aber gleich-l vermöge sehr feiner Poren einen allmähligen Austausch von Gasen durch fusion. Namentlich *Kohlensäure* und *Wasserstoff* diffundiren durch Kautschuk-branen mit ziemlicher Schnelligkeit. Ein mit derartigem Gase gefüllter, erseits fest verschlossener, nicht zu dickwandiger Kautschukschlauch drückt binnen 24 Stunden vollständig platt, da die atmosphärische Luft nicht in dem se nach innen diffundirt, als das eingeschlossene Gas nach aussen entweicht. genauen Versuchen mit Gasen sind daher die etwaigen Kautschukverbindungen Apparate durch Firniss zu dichten.

Guttapercha stammt aus dem Milchsaft von Isonandra gutta (Ostindien) zeigt denen des Kautschuk in vieler Beziehung ähnliche Eigenschaften, entlich das gleiche Verhalten gegen Lösungsmittel und die nämliche Wider-dsfähigkeit gegen chemische Einflüsse. Die Guttapercha ist aber bei gewöhn-er Temperatur hart und wenig elastisch, erweicht in der Wärme (z. B. in sem Wasser) und kann dann beliebig geformt werden. Die sorgfältig inigte Masse ist vollkommen weiss, die gewöhnliche Handelswaare grau-un und oft mit fremden Dingen (Holztheilchen etc.) vermischt, die erst h Auskneten daraus entfernt werden müssen. — Wegen ihrer Festigkeit lie Guttapercha besonders für Röhren, Pumpen u. s. w. geeignet, ferner llerhand Gefässen für Laugen und Säuren (selbst Flusssäure, § 292). ie in der Wärme jeden Eindruck leicht annimmt und beim Erkalten art, so werden Abdrücke in Guttapercha für die galvanische Verviel-gung von Medaillen etc. mit Vortheil benutzt; auch dient sie zum Plom-n der Zähne. — Für einige Zwecke wird die Guttapercha ähnlich wie schuk vulkanisirt.

Kautschukartige (vielleicht mit den genannten identische) Substanzen scheinen in vielen anderen, auch einheimischen Gewächsen enthalten zu sein, haben ihres zu sparsamen Vorkommens halber keine praktische Bedeutung erlangt.

II) Proteïnstoffe

(Eiweisssubstanzen, Albuminate).

317. Mit diesen Namen bezeichnet man eine Reihe aus Kohlenstoff, erstoff, Sauerstoff, Stickstoff und Schwefel zusammengesetzter Substanzen, e sich im Körper der Thiere und Pflanzen in allgemeinster Verbreitung den und künstlich bis jetzt nicht dargestellt werden konnten. — Leider das Studium dieser *höchst wichtigen* Stoffe durch das mangelnde

Krystallisationsvermögen*), die mangelnde Flüchtigkeit und da: scharfer Trennungsmethoden ausnehmend erschwert. Nimmt man d sie wenig beständig sind und durch geringfügige Beimengungen nic schon merklich abgeänderte Eigenschaften erlangen, so darf nicht b dass die chemische Natur der Proteïnstoffe noch sehr viel Räthselh mannigfaltigen Ansichten Raum bietet.

Die Eiweissstoffe zeigen in physikalischer Hinsicht grosse Ve heiten, im chemischen Verhalten aber so viele gemeinsame Eige dass man versucht sein könnte, sie nur als verschiedene „Modificati nämlichen Stoffs zu betrachten, wenn nicht die Zusammensetzun teristische Unterschiede aufwiese.

1118. Die Zusammensetzung der verschiedenen Eiweissstol sich nach zahlreichen Analysen zwischen folgenden Grenzen:

Kohlenstoff . . .	50 — 54,5	pCt.
Wasserstoff . . .	6,5 — 7,5	„
Stickstoff . . .	15 — 18,5	„
Sauerstoff . . .	20,5 — 26,5	„
Schwefel . . .	0,5 — 2	„

Diese Abweichungen sind zwar verhältnissmässig nicht gross, aber zu erheblich, als dass man sie (wie dies mitunter geschah) ledigl Mangel an Reinheit der untersuchten Substanzen zuschreiben l Andererseits sind sie freilich zu klein, um wohlunterschiedene darauf zu begründen, selbst wenn die Genauigkeit unserer an Methoden solches gestattete. Letztere aber lassen uns hier im S Verbindungen von so ungewöhnlich hohem Moleculargewicht reicht sorgfältigste Analyse zur Berechnung zuverlässiger Formeln nicht a

Wiewohl sich über die Moleculargrösse der Eiweisssubstanzen etwas I

[redacted]

reinem Wasser oft völlig unlöslich, aber in der Regel leicht löslich in .sser, welches geringe Mengen von *Essigsäure*, von Alkalien oder gewissen lzen enthält. Einige lösen sich auch in Weingeist von mittlerer Stärke, mals aber in absolutem Alkohol. Durch mancherlei Bedingungen können : Löslichkeitsverhältnisse erheblich geändert werden, und namentlich geht : Löslichkeit oft gänzlich verloren, wenn die Substanzen im feuchten stand erhitzt werden. (Da die Zusammensetzung sich hierbei nicht ändert, muss man die Existenz löslicher und unlöslicher „Modificationen" nehmen.) — Wie dies bei gelösten amorphen Substanzen (sogen. Colloïden) e Regel, sind Eiweisslösungen fast oder ganz unfähig, durch poröse mbranen: als thierische Häute, Pergamentpapier etc. zu diffundiren (was i krystallisirbaren Verbindungen gewöhnlich ganz leicht geschieht; vergl. 515). — Sämmtliche Proteïnstoffe besitzen optisches Drehungsvermögen id drehen (in saurer Lösung) nach links.

Was die chemischen Eigenschaften anlangt, so vertragen die Proïnstoffe (im trocknen Zustand) eine Temperatur von 140—160° ohne sich rklich zu verändern. In stärkerer Hitze erfolgt Zersetzung unter Entcklung des charakteristischen Geruchs versengter Haare oder Federn. — lpetersäure färbt Proteïnstoffe (ähnlich auch thierische Haut) lebhaft gelb; d bewirkt braungelbe Färbung.

Mit concentrirter *Schwefelsäure* und etwas *Zucker* erwärmt, lösen sich die teïnstoffe zu einer braunrothen Flüssigkeit; eine schön rothe Färbung entt auch beim Kochen mit salpetersaurer Quecksilberlösung (Millon's Reagens). Gegenwart ätzender Alkalien und einer verdünnten Lösung von Kupferoxydbildet sich eine schön blauviolette (lavendelblaue) Flüssigkeit, welche sich Kochen nicht ändert. — Diese Reactionen sind werthvoll, wenn es sich handelt, die Gegenwart von Proteïnsubstanzen in pflanzlichen oder thierischen fen darzuthun, und theilweise auch für die mikroskopische Prüfung anidbar.

Die Proteïnstoffe scheinen z. Th. den Charakter schwacher Säuren zu itzen. Sind sie gleich ohne Wirkung auf Lackmus, so deutet doch darauf Löslichkeit in alkalischen Flüssigkeiten, sowie der Umstand, dass sie vielen Metallsalzen (Quecksilberchlorid, salpetersaurem Silber, Bleiig etc.) unlösliche Niederschläge erzeugen. — Mit der *Gerbstoffen* gehen ebenfalls ganz unlösliche Verbindungen ein (§ 1085).

1120. Zersetzungen: Bei Gegenwart von Wasser sich selbst übermen, gehen die Proteïnstoffe sehr bald in übelriechende Fäulniss über. bei erzeugen sich flüchtige Fettsäuren, reichliche Mengen von *Ammoniak*, *wefelammonium*; ferner *Leucin*, *Tyrosin* (§§ 984; 1047) u. a. Substanzen. m Kochen mit Schwefelsäure oder starken Alkalien entstehen z. Th. die lichen Produkte und ausserdem häufig *Asparagin-* und *Glutaminsäure* 1001). — Salpetersäure erzeugt anfangs die erwähnte gelbe Färbung a sogen. „Xanthoproteïnsäure" herrührend), bei längerem Kochen *Oxalsäure*. In sehr schwach alkalischen Flüssigkeiten lösen sich die Proteïnstoffe e Zersetzung (s. oben), und werden durch Zusatz von Säuren sodann als kiger Niederschlag wieder ausgefällt. Durch concentrirtere Alkalien findet in der Kälte eine theilweise Zersetzung statt, in Folge deren die ung auf Zusatz von Säuren *Schwefelwasserstoff* entwickelt.

Beim Erhitzen mit stark verdünnten Säuren, sowie unter dem Ei der Verdauungssäfte erleiden die Proteïnstoffe eine minder durchgrei Veränderung, woraus die sogenannten *Peptone* hervorgehen (s. w. u.).

Obschon bei Thieren und Pflanzen z. Th. einander ganz analoge Pr stoffe vorkommen, so wollen wir dennoch aus praktischen Rücksichten bei Klassen gesondert betrachten.

Proteïnstoffe des Pflanzenreichs.

1121. Sie sind vorzüglich in den Samen abgelagert, übrigens aber (alle Organe der Pflanze verbreitet, in Säften gelöst, und namentlich be das sogen. Protoplasma (eine halbweiche Inhaltsmasse jeder noch vegetir Zelle) stets überwiegend aus solchen. — Soweit genauer bekannt, lassen die mannigfachen Proteïnstoffe des Pflanzenreichs auf drei Untergruppen theilen. Man unterscheidet: 1) Pflanzeneiweiss, 2) Pflanzenca 3) Kleberproteïnstoffe.

Pflanzeneiweiss (Pflanzenalbumin) findet sich meist in den Säftei Pflanzen gelöst, oder geht doch in Lösung, wenn man die betreffenden Pfla theile mit reinem Wasser kalt extrahirt. Es ist dadurch gekennzeic dass die Lösung beim Erhitzen sich trübt und rasch alles Eiweiss in eines eigenartig flockigen Niederschlages ausscheidet. Diesen durch bl Erhitzen bewirkten Uebergang der löslichen in die unlösliche Modific nennt man das „Gerinnen" oder „Coaguliren" des Eiweiss *). Die liche Modification des Pflanzeneiweiss ist im reinen Zustand bis jetzt bekannt, da es bei der einzig möglichen Art der Abscheidung seine lichkeit vollkommen einbüsst. Der Niederschlag gibt nach dem Troc

2. **Pflanzencaseïn.** Die unter diesem Namen zusammen zu fassenden stoffe haben denselben erhalten, weil sie mit dem (schon früher be-) Caseïn oder Käsestoff der Milch mancherlei Aehnlichkeit besitzen. n sich in reinem Wasser nicht oder doch äusserst wenig, dagegen bei Gegenwart kleiner Mengen von Aetzkali, Aetznatron oder auch rsaurer Alkalien. Aus diesen Flüssigkeiten wird das Caseïn durch von wenig Säure (Essigsäure, Salpetersäure etc.) in weissen, voluminösen wieder gefällt, die sich rasch „käsig" zusammenballen. Aehnlich dem Caseïn der Milch kann diese Fällung auch durch Lab (Kälber- hervorgerufen werden. Frisch gefälltes Pflanzencaseïn wird von über- ger Essigsäure leicht wieder gelöst, nicht aber von Alkohol. — Die tigen Stoffe sind ganz vorzugsweise in den Samen der Pflanzen n.

meist daselbst auch vorhandenen löslichen Phosphate bewirken, dass schon usziehen der Samen mit reinem Wasser etwas Caseïn in Lösung geht. ässiger extrahirt man die zerkleinerten Samen mit kalihaltigem Wasser. durch längeres Stehen bei möglichst niederer Temperatur geklärten Flüssig- d sodann das Caseïn durch Zusatz von wenig Essigsäure gefällt. Der auf ilter gesammelte Niederschlag wird erst mit Wasser und sodann mit Wein- d Aether gewaschen, um Spuren von Fett etc. zu entfernen. Die letzten on Wasser beseitigt man am besten durch wiederholtes Aufgiessen von m Alkohol, und bewirkt das schliessliche Trocknen ohne Anwendung von unter der Glocke der Luftpumpe. — So dargestellt bildet das Pflanzen- ocker zusammenhängende, rein weisse, äusserlich einigermassen der Kreide Massen. Wasserhaltiges Caseïn trocknet, namentlich in höherer Tem- zu dichten hornartigen Stücken ein, welche ihre Löslichkeit beinahe voll- eingebüsst haben. Auch die caseïnartigen Stoffe konnten bisher nicht on anorganischen Beimengungen getrennt werden. Sie hinterlassen stets von (phosphorsäurehaltiger) Asche.

n unterscheidet 3 Hauptformen von Pflanzencaseïn, welche verschiedenen nabtheilungen eigenthümlich sind, und nach Eigenschaften wie Zu- setzung nicht unwesentlich von einander abweichen:

gumin ist die in den Samen der (meisten) Leguminosen überwiegend ne Proteïnsubstanz.

nglutin findet sich in den Samen der Lupinen und Mandeln;

tencaseïn (*Paracaseïn*) in den Getreidekörnern. (Letztere enthalten vorherrschend sogen. Kleberproteïnstoffe, s. w. u.)

ter diesen Substanzen ist Conglutin durch einen besonders hohen Stick- alt (bis über 18 pCt.) ausgezeichnet; nächstdem unterscheidet es sich von n und Glutencaseïn (die ihrerseits viel gemeinsames haben) durch etwas ende Löslichkeit. Die übrigen, ziemlich subtilen Unterschiede können hier eln um so weniger verfolgt werden, als eine ganz scharfe Abgrenzung kaum erscheint. So ist das Conglutin der Mandeln etwas verschieden von dem inen, der Proteïnstoff der gelben Lupinen nicht ganz identisch mit dem en; Legumin aus Erbsen stimmt nicht vollkommen mit dem der Sau- überein u. s. w. — Man könnte danach fast zu der Annahme versucht sein, e Pflanzenspecies einen ihr eigenthümlichen Proteïnstoff besitze. Ob dem so ist, oder ob nicht manche der beobachteten Unterschiede durch die Veränderlichkeit der betr. Substanzen bedingt sind, müssen fortgesetzte chungen lehren, die gerade auf diesem Gebiet besonders schwierig und rig.

3. **Die Kleberproteïnstoffe** scheinen den Getreidearten allein ümlich. — Wenn man Getreidemehl (am besten von Weizen) mit zu Teig anrührt, und diesen unter stetig nachfliessendem Wasser

anhaltend knetet, so gelingt es, die löslichen Bestandtheile (worunt Eiweiss) und die vorhandene Stärke (§ 1069) ziemlich vollständig fernen, und man behält schliesslich eine zähe, elastische, stark an Masse, der man den Namen Kleber beigelegt hat. Eingetrockne derselbe hornartige, in Wasser nicht mehr erweichende Stücke.

Kleber ist nicht, wie man früher glaubte, eine bestimmte cl Verbindung, sondern enthält verschiedene Proteïnsubstanzen. Wird Kleber mit mittelstarkem Weingeist behandelt, so bleibt (nebst un lichen Resten von Stärke, Cellulose etc.) eine caseïnartige Substanz caseïn, s. o.) unlöslich zurück, während der Weingeist die eigentlic Kleberproteïnstoffe aufnimmt. Diese sind eben, im Gegensatz allen übrigen, dadurch charakterisirt, dass sie sich in Weingeist von Stärke leicht lösen. In Wasser, wie in ganz starkem Alkohol sind unlöslich, daher durch beide Mittel aus obiger Flüssigkeit fällbar lassen sie sich durch Abdampfen derselben gewinnen.

Frisch ausgeschieden bilden die Kleberproteinstoffe eine schleimig ziehende Masse, die bei fortgesetzter Berührung mit starkem Alkohol imm consistent wird und sich schliesslich in bröckliche Stücke umwandelt behalten, wenn bei nicht zu starker Wärme getrocknet, ihre Löslic schwachem Alkohol bei, und lösen sich auch leicht in alkalischem oder E enthaltendem Wasser. — Lässt man die weingeistige Lösung auf einer G eintrocknen, so erhält man zähe, durchsichtige Häute.

Nach ziemlich umständlichen Methoden gelang es, aus den in W löslichen Antheilen des Klebers dreierlei verschiedene Substanzen zu welche man als *Glutenfibrin* (Pflanzenfibrin), *Mucedin* (Pflanzenmuc *Gliadin* (Pflanzenleim) unterscheidet.

Diese im physikalischen Verhalten und in ihrer Zusammensetzung e weichenden, sonst aber einander sehr ähnlichen Stoffe variiren wieder sich einigermassen je nach der Herkunft. Auch sind sie bei verschiedenen in sehr wechselndem Mengenverhältniss vertreten, wodurch es erklärl dass sich nicht aus allen Getreidearten durch mechanisches Auswaschen [redacted]

asser lösen diese Alkalialbuminate auf; nach einigen Angaben ist das Eiweiss erhaupt nur bei Gegenwart von etwas Alkali löslich.

Man unterscheidet „Eier-" und „Serumalbumin," die in einigen (z. B. n optischen) Eigenschaften sich von einander entfernen.

Eieralbumin findet sich am reichlichsten in dem Weissen der Vogeleier, selbst zwar gelöst, aber in dünne, durchsichtige Zellmembranen eingeblossen. Erst wenn diese durch Schlagen zerstört werden, wobei das Eiiss bekanntlich stark schäumt, wird die Masse dünnflüssig, filtrirbar und liebig mit Wasser vermischbar. Ausser Eiweiss enthält die Flüssigkeit mlich viel Salze, hauptsächlich Chlornatrium und phosphorsaure Alkalien, sich durch Dialyse entfernen lassen (§ 515). Wird dann die Lösung terhalb 40° eingedunstet, so verbleibt reines Eiweiss als schwach gelbliche, mmiähnliche Masse, die sich in kaltem Wasser zu einer klebenden Flüssigt klar wieder auflöst.

Serumalbumin ist in der Blutflüssigkeit*), der Lymphe, dem Chylus, ischsaft etc. enthalten, findet sich in geringer Menge in der Milch und gewissen Krankheiten im Harn. Aus der beim Gerinnen des Bluts verlibenden Flüssigkeit: dem sogen. „Blutserum" (s. u.) ist es in ganz ähnler Weise zu gewinnen wie das Eiweiss der Eier, mit dem es (abgesehen n etwas abweichendem Drehungsvermögen) grosse Aehnlichkeit besitzt. — r- wie Blutalbumin finden technische Anwendung und zwar hauptsächlich m Färben und Drucken der Zeuge, in der Photographie und zum Klären r Flüssigkeiten. Letzteres beruht darauf, dass das beim Kochen grobkig gerinnende und sich leicht absetzende Eiweiss die trübenden Theilchen niederreisst.

1125. Fibrin (Blutfaserstoff). Das frisch den Adern entnommene Blut dünnflüssig, gerinnt aber bekanntlich schon bei gewöhnlicher Temperatur kürzester Frist und trennt sich dabei in eine dunkle gallertige Masse, den en. Blutkuchen und in eine klare farblose Flüssigkeit, Blutserum annt. Der Blutkuchen schliesst die rothen Blutkörperchen und ausserdem e an sich ungefärbte, unlösliche Proteïnsubstanz: das Fibrin ein.

Wahrscheinlich ist das Fibrin in dem Blut nicht fertig enthalten, sondern steht erst mit dem Aufhören des Lebens durch das Zusammenwirken zweier sich löslichen Proteïnstoffe (*Fibrinogen* und *Fibrinoplasmin*). Jedenfalls ist von a Fibrin selbst zur Zeit nur die unlösliche Modification bekannt. — Von beimischten Blutkörperchen befreit, bildet das Fibrin eine gelbliche Masse von stisch zäher, faseriger Beschaffenheit, ohne Geruch und Geschmack und in Wasser, kohol und Aether ganz unlöslich. In Essigsäure, Alkalien, sowie auch gewissen zlösungen löst es sich ziemlich leicht. Durch Austrocknen wird es hornartig t und löst sich dann nur noch sehr schwierig.

Myosin (Muskelfibrin) bildet den Hauptbestandtheil des Muskelfleisches. an isolirt es am besten durch Auspressen frischer, blutfreier Froschskel bei Temperaturen unterhalb des Gefrierpunkts.) Die Lösung von osin gerinnt schon bei gewöhnlicher Wärme sehr bald; fast momentan m Verdünnen mit Wasser. Myosin ist in reinem Wasser oder in gesättigter

*) Die rothe Farbe des Bluts gehört den sogen. Blutkörperchen an, welche einer farblosen Flüssigkeit (Plasma) ungelöst schwimmen; näheres w. u.

Kochsalzlösung nicht löslich, wohl aber in Kochsalzlösung von mittlerer Concentration. — Die nach dem Tode rasch eintretende Gerinnung des Myosins innerhalb des Muskels erklärt die Erscheinung der „Todtenstarre".

Dem Myosin nahestehend scheint das sogen. *Vitellin* des Eidotters. — Beide nebst einigen ähnlichen rechnet man oft zu einer besonderen Gruppe der „Globuline".

1126. Caseïn (Käsestoff) ist der hauptsächliche Proteïnstoff der Milch aller Säugethiere. Es findet sich darin (wahrscheinlich durch Vermittlung von freiem Alkali) gelöst, gerinnt nicht beim Erhitzen, bildet aber auf verdunstender Milch eigenthümliche Häute, die sich, wenn man sie entfernt, bekanntlich fortwährend erneuern. — Wird Milch mit verdünnten Säuren versetzt, so scheidet sich, zumal beim Erwärmen, das Caseïn rasch vollständig aus. Der dickflockige, „käsige" Niederschlag reisst zugleich das vorhandene Fett mit nieder. Das freiwillige Gerinnen der Milch bei längerem Stehen ist Folge sich bildender Milchsäure (§ 997). — Wie durch Säuren, so wird Gerinnung des Caseïns ebenfalls herbeigeführt durch Zusatz eines Stückchens von dem sogen. Labmagen der Kälber, wovon man im Molkereiwesen häufige Anwendung macht.

Der wirksame Bestandtheil des Labs ist noch nicht näher bekannt, bleibt aber noch nach dem Trocknen des Magens erhalten, und lässt sich durch schwachen Alkohol ausziehen (Labessenz). Bei Siedehitze oder in Berührung mit starkem Alkohol verliert das Lab die coagulirende Wirkung.

Reines Milchcaseïn gewinnt man aus dem gedachten fetthaltigen Niederschlag („frischem Käse") durch Auswaschen mit Wasser, Alkohol und Aether. Nach Entwässerung mittelst Alkohol vorsichtig getrocknet, bildet es eine weisse, lockere, zerreibliche Masse; noch wasserhaltig erhitzt aber harte hornartige Stücke. Die Löslichkeitsverhältnisse und sonstigen Eigenschaften kommen im allgemeinen mit denen des Pflanzencaseïns überein (§ 1122).

Abkömmlinge von Proteïnsubstanzen.

Zweifel. Die mit der Nahrung aufgenommenen Proteïnstoffe gelangen s in Form von Peptonen ins Blut, um sodann wiederum zur Bildung haltiger Körperorgane verwendet zu werden.

Gewisse **Fermentstoffe** des Pflanzen- und Thierreichs werden ohne ebenfalls aus Proteïnstoffen erzeugt, wenn schon auf uns bis jetzt rklärliche Weise. Die wichtigsten (beiläufig auch schon früher er- n) unter diesen in vieler Hinsicht noch räthselhaften Stoffen sind e:

astase bildet sich beim Keimen der Gräser, zumal der Gerste. Zur ung zieht man gekeimte Gerste („Malz") mit lauwarmem Wasser aus, um vorhandenes Eiweiss zu coaguliren, auf 75° und vermischt die Flüssigkeit reichlich mit Alkohol. Die in starkem Alkohol nicht, sser leicht lösliche Verbindung scheidet sich hierbei als farblose, rtige Masse ab. Ihre Zusammensetzung scheint der der Proteïnstoffe u kommen, doch ist es bis jetzt kaum geglückt, sie absolut rein lten.

e merkwürdigste Eigenschaft der Diastase ist ihre uns schon bekannte eit, die Auflösung grosser Mengen von *Stärke* und deren Umwandlung *trin* und *Malzzucker* zu vermitteln (§ 1071[2]). 1 Th. Diastase kann 2000 Th. Stärke in dieser Weise verändern. Die Umwandlung erfolgt nellsten bei 60—75°; in höherer Temperatur, zumal bei Siedehitze e Wirksamkeit der Diastase vollkommen verloren. — Die Bildung der e ist von grosser Wichtigkeit für den Maischprocess und damit für winnung von Alkoholprodukten (§ 954). Ihrer muthmasslichen Be- g für Wachsthumsvorgänge der Pflanzen geschah ebenfalls schon Er- g (§ 1073).

ulsin (*Synaptase*) findet sich in den süssen wie bittern Mandeln und araus durch Extraction mit Wasser und Fällen mit Alkohol gewonnen , scheint übrigens auch in anderen Pflanzen vorzukommen. Die ist gereinigte Substanz zeigt im allgemeinen das Verhalten eines stoffs. — Emulsin ist dadurch ausgezeichnet, dass es sehr leicht die g der Glycoside und beispielsweise die Entstehung von Bittermandelöl ausäure aus dem Amygdalin der bittern Mandeln veranlasst (§ 1084).

yalin ist der Name eines (im reinen Zustand nicht näher gekannten) ltheils des Speichels, welcher letzterem die Fähigkeit ertheilt, Stärke it ähnlicher Leichtigkeit aufzulösen, wie dies durch Diastase geschieht 1[2]).

psin nennt man einen für die Verdauung höchst wichtigen Bestand- es Magensafts. Insbesondere bewirkt es (in Gemeinschaft mit freier re, § 246) Auflösung der Proteïnstoffe der Nahrung auf Grund deren ung in Peptone (s. o.). Pepsin wird am besten aus Schweinemagen en, ist schwierig zu reinigen und scheint in seiner Zusammensetzung roteïnstoffen nicht sehr verschieden. Man benutzt es als wirksames bei schwacher Verdauung.

Ausser den genannten sind Stoffe von ähnlichem Verhalten im Pflanzen- und Thierreich wahrscheinlich noch mehrfach vertreten, wennschon in ihren specielleren Eigenschaften nicht näher bekannt. — Im weiteren Sinne fermentartig wirken in Zersetzung begriffene Eiweisssubstanzen wohl ganz allgemein. Indem sie den Act der Zersetzung gleichsam weiter pflanzen, vermögen sie auch den Zerfall von Stoffen anzuregen, die an sich viel beständiger sind. So erklärt sich, dass Gährung und Fäulniss um so leichter einzutreten und um so energischer zu verlaufen pflegen, je reichlicher Eiweissstoffe dabei betheiligt. Insoweit lebende Organismen für diese Vorgänge unerlässlich (§§ 940 u. ff.), dürfen wir eben deren eiweissartige, in steter Wandlung begriffene Körperbestandtheile als Ausgangspunkt der Erscheinung voraussetzen.

Entstehung der Proteïnstoffe bei Thieren und Pflanzen; Wichtigkeit für die Ernährung.

1128. Ohne uns über den letzten Grund dieser Thatsache Aufschluss geben zu können, müssen wir aus dem ganz allgemeinen und reichlichen Vorkommen schliessen, dass die Proteïnstoffe unentbehrliche Körperbestandtheile der Organismen sind. Die Art und Weise, wie der lebende Körper diese Stoffe sich aneignet, ist bei Thieren und Pflanzen durchaus verschieden.

Von Haus aus erzeugt werden Proteïnstoffe allein in den Pflanzen. Diese sind (wie es scheint ohne Ausnahme) befähigt, in ihrer Nahrung aufgenommene einfachere Stickstoffverbindungen: vornehmlich *Salpetersäure* und *Ammoniak* (§ 218) zur Erzeugung stickstoffhaltiger organischer Substanz zu verwerthen und brauchen solche daher nicht fertig von aussen aufzunehmen. Ueber die nähere Art der Entstehung der Proteïnstoffe ist nichts sicheres bekannt. Da wir diese Stoffe in den verschiedensten Organen der Pflanze wahrnehmen, so können sie vermuthlich auch unter verschiedenen Bedingungen gebildet werden. Es sind 2 Hauptfälle denkbar, die wahrscheinlich [redacted]

htrăglichen Eintritt von Stickstoff in bereits vorhandene organische Verbingen. — Fall b) ist sogar wahrscheinlich der allgemeinere. Pflanzen nämlich, che überhaupt kein Chlorophyll besitzen und daher gezwungen sind, fertige anische Substanz von ausserhalb zu beziehen, behelfen sich häufig mit stickffreien Verbindungen und vermögen ihre Proteïnstoffe selbstständig zu ;ugen, wofern sie in ihrer Nahrung den nöthigen Stickstoff in Form von Salersäure etc. vorfinden. (Gilt z. B. von Gährungspilzen u. a.)

Der zwar geringe, aber nie fehlende *Schwefel*gehalt der Proteïnstoffe ırt erweislich von schwefelsauren Salzen her, welche die Pflanzen ihrem ndort entnehmen (§ 335).

1129. Die Thiere, durchgehends unfähig aus anorganischem Material ·anische Substanzen selbst zu erzeugen, müssen erfahrungsgemäss auch e stickstoffhaltigen Körperbestandtheile fertigen Proteïnstoffen entlehnen. sind daher (direct oder indirect) stets auf das Vorarbeiten der Pflanzent angewiesen und begnügen sich, die Proteïnstoffe ihrer Nahrung mehr r minder zu verändern, sie zu eigenen Körperbestandtheilen umzubilden.

Da der Thierorganismus sehr vorherrschend aus Proteïnsubstanzen beıt, und da diese Stoffe (gleich allen übrigen Körperbestandtheilen) einem ruhenden Zersetzungsprocess unterliegen, so ist der Bedarf an Proteïn der Nahrung für Menschen und Thiere ein sehr erheblicher. Er steigert ı um so mehr, je höhere Anforderungen an die Arbeitsleistung des Körpers tellt werden, denn jegliche Muskelbewegung erheischt einen Aufwand an skelsubstanz, die dabei der Zersetzung anheim fällt. Ueberdies gelangt ıeswegs die Gesammtmenge des der Nahrung entnommenen Proteïns im per wirklich zum Ansatz, sondern es zerfällt ein ansehnlicher (häufig der rwiegende) Theil schon während der Circulation in den Säften.

Bei dem Zerfall der Proteïnstoffe nimmt der Stickstoff (hauptsächlich) Form von *Harnstoff* an und verlässt als solcher den Körper (§ 1025). — übrigens verbleibende Rest wird theilweise alsbald zerstört (d. h. durch Respirationsprocess zu Kohlensäure und Wasser verbrannt, §§ 134²; ᵉ), theils kann er inzwischen die Bildung von Fetten veranlassen und für längere oder kürzere Zeit noch dem Körper erhalten bleiben (§ 1007).

Nach alledem sind Proteïnsubstanzen — man darf nicht sagen die htigsten *) — aber jedenfalls diejenigen Nahrungsbestandtheile, welche den praktischen Erfolg der Ernährung den bemerkbarsten Einfluss ausn. Proteïn, Wasser und gewisse anorganische Verbindungen sind einzigen absolut unentbehrlichen Nährstoffe des Thierorganismus: anderıige Nahrungsbestandtheile (Fette, Kohlehydrate etc.) sind daneben emein förderlich, aber nicht schlechterdings unersetzlich.

Das geeignetste Mischungsverhältniss der einzelnen Nahrungsbestandtheile n je nach besonderen Zwecken sich ändern; niemals aber ist eine geıliche Ernährung möglich bei unzureichender Proteïnzufuhr, und im alleinen lässt sich behaupten, dass der Effect der Nahrung steigt und fällt ihrem Gehalt an Proteïnstoffen. Was wir gemeinhin unter „kräftiger"

---

*) Alle für einen bestimmten Zweck unentbehrlichen Dinge sind für diesen ibar gleich „wichtig", mögen sie nun in grosser oder geringer Menge ercrt werden.

Nahrung verstehen, ist proteïnreiche Nahrung. Dahin gehört bekanntlich und leicht verständlicher Weise in erster Linie das Fleisch selbst, ferner Eier, Milch, Käse; von vegetabilischen Stoffen: die Körner der Getreide und zumal der Hülsenfrüchte.

Der sehr energisch wirkende und auf einen höheren Grad von Anstrengung eingerichtete Verdauungsapparat der **Pflanzenfresser** (vorab der Wiederkäuer) scheint sich instinctsmässig gegen die Aufnahme von Fleisch, als einer zu leicht verdaulichen Nahrung zu sträuben, zieht dagegen um so mehr Nutzen aus Körnern und aus den zumal im jungen Zustand sehr proteïnreichen Blättern der Pflanzen. — Genauere Kenntniss der Zusammensetzung von Nahrungs- und Futtermitteln ist speciell für den Landwirth von Wichtigkeit und ganz besonders, sobald es sich darum handelt, einzelne an sich unzureichende Materialien zu passenden **Futtermischungen** zu ergänzen.

---

12) Besondere Stoffe des Thierreichs.

1130. Die organische Masse des Thierkörpers setzt sich, soweit nicht aus wirklichen Proteïnstoffen, noch überwiegend aus ebenfalls **stickstoffhaltigen** Verbindungen zusammen*). — Eine Reihe ausschliesslich dem Thierkörper angehöriger und daselbst reichlich vertretener Substanzen hat man

Albuminoïde

genannt, weil sie nach Zusammensetzung und Eigenschaften den Proteïnstoffen (‚Albuminaten') sich nähern. Hierher hauptsächlich die „Knorpelsubstanzen", „Hornstoffe" und „Schleimstoffe".

Die Knorpelsubstanzen oder leimgebenden Substanzen führen diese Namen, weil sie die Hauptbestandtheile der verschiedenen **Knorpel** ausmachen, und beim Kochen mit Wasser in **Leim** übergehen. Man unterscheidet die für sich, d. i. als besondere Gewebstheile auftretenden Knorpel von derjenigen Knorpelmasse, welche in Gemeinschaft mit anorganischen Salzen (§ 365) die **Knochen** zusammensetzt. Erstere mögen der Kürze halber [redacted]

nach wesentlich, der Zusammensetzung nach nicht veränderte Modification der Knorpelsubstanz, welche entsteht, wenn Knorpel mit Wasser anhaltend gekocht werden. Während Knorpel ursprünglich in Wasser ganz unlöslich, ist Leim in heissem Wasser leicht löslich, beim Erkalten gallertig gestehend und bekanntlich stark klebend.

Knochenleim (*Glutin*) wird fabrikmässig dargestellt, indem man die zuvor gereinigten und durch kurzes Kochen mit Wasser thunlichst entfetteten Knochen mit verdünnter Salzsäure extrahirt, welche die anorganischen Bestandtheile auflöst*), ohne auf die Knorpel zu wirken. Letztere werden sodann in verschlossenen Kesseln unter erhöhetem Druck so lange mit Wasser gekocht, oder gespannten Wasserdämpfen ausgesetzt, bis sie sich vollständig zu Leim aufgelöst haben. Die beim Erkalten gallertig erstarrende Masse wird in Tafeln zerschnitten und auf Netzen getrocknet. Häufig begnügt man sich, die Knochen unmittelbar zu dämpfen, und dadurch nur einen Theil des Knorpels in Form von Leim auszuziehen. (Die gedämpften Knochen geben alsdann wegen ihres noch ansehnlichen Stickstoffgehalts, und weil sie sich staubfein zerkleinern lassen, ein zum Düngen vorzüglich geschätztes Knochenmehl.) — Leim von entsprechenden Eigenschaften erhält man auch (und gewinnt ihn im Grossen) aus Sehnen, thierischer Haut, Blase, Fischschuppen u. a. sogen. „leimgebenden Geweben", deren Substanz dem Knochenknorpel sehr ähnlich ist. In vorzüglichster Reinheit lässt er sich aus Hirschhorn, Kalbsfüssen und zumal aus Fischblase (Hausenblase) bereiten, welche letztere sich schon nach kurzem Kochen mit Wasser zu farblosem Leim auflöst.

Getrockneter Leim ist hart, etwas spröde, glasartig durchsichtig und im reinsten Zustand ganz farblos (Gelatine, Hausenblase). Beim Erhitzen schmilzt er und zersetzt sich in höherer Temperatur nach Art der Eiweisssubstanzen. In kaltem Wasser ist er unlöslich, quillt aber darin stark auf und bildet dann eine zitternde Gallerte. Diese zerfliesst beim Erwärmen, indem das aufgesogene Wasser vollständige Lösung bewirkt. Concentrirte Leimlösung ist dickflüssig und das vorzüglichste Klebmittel. — Auch stark verdünnte Leimlösungen geben nach dem Erkalten noch eine ziemlich consistente, durchsichtige Gallerte (Anwendung der „Gelatine" für Haushaltungszwecke etc.). Nach sehr langem Kochen, oder durch Zusatz von ein wenig Säure verliert der Leim diese Eigenschaft, bleibt dann auch in der Kälte längere Zeit flüssig. (Der im Handel vorkommende „flüssige Leim" wird bereitet, indem man kochende Leimlösung mit etwas Essig- oder Salpetersäure vermischt.) In Alkohol und Aether ist Leim unlöslich.

Mit *Gerbsäure* erzeugen (selbst sehr verdünnte) Leimlösungen sogleich einen flockigen Niederschlag. Dieser unlösliche und der Fäulniss vollkommen widerstehende „gerbsaure Leim" bildet sich auch durch Einwirkung von Gerbstoffen auf die ursprünglichen leimgebenden Gewebe, demnach z. B. auf Haut und bedingt dadurch deren Umwandlung in Leder (§ 1085). — Metallsalze geben mit Knochenleim meist keinen Niederschlag; eine Ausnahme macht *Quecksilberchlorid*. — An sich geht (feuchter) Leim bekanntlich sehr

*) Die an Phosphorsäure sehr reiche Lösung dient nebenbei der Bereitung von Düngmitteln (§ 670).

rasch in Fäulniss über. Die dabei, sowie die durch Behandlung mit Oxydationsmitteln sich ergebenden Produkte stimmen im wesentlichen mit denen der Proteïnstoffe überein (§ 1120). Beim Kochen mit Schwefelsäure entstehen *Glycocoll* (§ 984), Leucin u. a. Zersetzungsprodukte.

Knorpelleim (*Chondrin*) bildet sich aus den „eigentlichen Knorpeln" (s. o.) und einigen anderen thierischen Substanzen beim Kochen mit Wasser, und ist dem vorigen im ganzen sehr ähnlich. Seine Lösung wird indess durch Essigsäure und viele Metallsalze gefällt, nicht so durch Quecksilberchlorid. Mittelst Schwefelsäure zersetzt, liefert er zwar Leucin etc., aber kein Glycocoll. — Der gewöhnliche Tischlerleim enthält häufig beide Leimarten.

Die Seide, d. i. das ursprünglich flüssige, an der Luft alsbald zu Fäden erhärtende Absonderungsprodukt gewisser Raupen, gibt an kochendes Wasser Seidenleim (*Sericin*) ab, welcher dem gewöhnlichen Leim ziemlich ähnlich ist, aber wie es scheint keinen Schwefel enthält. — Der in Wasser unlöslich bleibende Bestandtheil (etwa $\frac{2}{3}$ der Seide ausmachend) heisst *Fibroïn*, besitzt ungefähr die nämliche Zusammensetzung, löst sich in alkalischen Flüssigkeiten auf, und wird daraus beim Verdünnen mit Wasser in fadenförmigen Massen gefällt. — Die Substanz der Spinnengewebe kommt der der Seide sehr nahe.

1131. Hornstoff oder Keratin nennt man den wesentlichen Bestandtheil der sogen. „Horngebilde", wozu ausser dem eigentlichen Horn auch Haare, Wolle, Federn, Nägel, Klauen, Hufe, Fischbein und Schildpatt gehören. Alle diese Dinge sind als eigenthümliche Umbildungsformen der Oberhaut (Epidermis) zu betrachten, deren Substanz die nämliche ist.

Die Geweihe der Hirsche etc. enthalten nicht Hornstoff, sondern sind eine knorpelreichere Knochenmasse. — Mit der Oberhaut nicht zu verwechseln ist die darunter liegende, weit dickere sogen. Lederhaut (Corium), welche, zu den „leimgebenden" Geweben gehörig, das Material für die Ledererzeugung abgibt.

In vollkommener Reinheit ist der Hornstoff noch nicht isolirt worden. Die Analyse der möglichst gereinigten Substanzen ergab im wesentlichen die Zusammensetzung der Proteïnstoffe, mit Ausnahme eines erheblich höheren (3—5 pCt. betragenden) *Schwefel*gehalts. — Die Horngebilde weisen unter ihren nie fehlenden Aschenbestandtheilen verhältnissmässig viel *Kieselsäure* auf (§ 526).

[redacted]

e werden meist unter der gemeinsamen Benennung *Mucin* zusammengefasst, ssen Eigenschaften aber so wechselnd sind, dass man wohl mehrere Schleim-)ffe annehmen muss. Näheres weiss man darüber sehr wenig. Eine äusserst ringe Menge Mucin genügt Wasser schleimig zu machen. Wirkliche Lösung det dabei nur theilweise statt, die Hauptmenge quillt nur stark auf. Durch hitzen wird der Schleim nicht coagulirt, wohl aber durch Zusatz von kohol oder verdünnten Säuren. Gerbsäure gibt keine Fällung. Die Zu- mmensetzung ist noch nicht endgültig ermittelt, doch scheinen nur wa 8 — 12 pCt. Stickstoff vorhanden zu sein und Schwefel gänzlich zu ılen.

1133. Nächst den weit verbreiteten Albuminoïden verdienen unsere Be- ıchtung noch einige mehr lokalisirt auftretende Thier-Substanzen, nämh gewisse

Bestandtheile des Bluts, Gehirns und der Galle.

Hämoglobin nennt man den sehr merkwürdigen Hauptbestandtheil der :hen Blutkörperchen. Die Blutkörperchen sind kleine linsenförmige Gebilde ›llen), welche in der an sich ungefärbten Blutflüssigkeit (Plasma) frei ıwimmen. Beim Gerinnen des Bluts werden durch das sich ausscheidende ›rin (§ 1125) die Blutkörperchen grösstentheils mit niedergerissen. Wird ser sogen. „Blutkuchen" erst mit kaltem Wasser gewaschen und hierauf t warmem Wasser unter Zusatz von etwas Alkohol behandelt, so lösen h die Blutkörperchen fast vollständig auf, und die filtrirte Flüssigkeit gibt m Erkalten kleine ziegelrothe Krystalle von Hämoglobin.

Die Krystalle sind bald rhombisch, bald hexagonal, dabei aber in ihren ciellen Formen für verschiedene Thierarten ganz charakterisch. Man kann da- durch Darstellung und mikroskopische Prüfung von Hämoglobinkrystallen ht allein die Anwesenheit des Bluts sicher darthun, sondern auch meist mit ıer Wahrscheinlichkeit auf die Herkunft desselben schliessen. Dies ist für ichtliche Fälle wichtig. — Die Lösung von Hämoglobin (auch verdünntes ıt) gibt ein charakteristisches Absorptionsspectrum (§ 496).

Die Zusammensetzung des Hämoglobins kommt nahe mit der der Proteïn- ffe überein, nur dass es zugleich stets *Eisen* (etwa $1/_2$ pCt.) enthält. Wahr- ıeinlich ist es die Verbindung einer wirklichen Proteïnsubstanz mit einem enhaltigen Farbstoff (*Hämatin* s. u.).

Das Hämoglobin besitzt die merkwürdige Eigenschaft, gewisse Gase chlich zu absorbiren und krystallisirbare, wenn auch sehr vergängliche rbindungen damit zu bilden. Schon mittelst der Luftpumpe können die genommenen Gase wieder entfernt werden, und ferner lässt sich durch ıleiten eines zweiten Gases das erste aus seiner Verbindung verdrängen. uerstoffhaltiges Hämoglobin (Oxyhämoglobin) ist weit lebhafter roth ärbt, als das reine oder mit anderen Gasen (Kohlensäure, Kohlenoxyd etc.) adene. — Auf dem beschriebenen Verhalten beruht die wichtige Bedeutung Blutkörperchen für die Respiration und der Unterschied des hochrothen uerstoffreichen) Arterienbluts von dem dunklen (weil sauerstoffarmen) Blute Venen. Das die Lungen passirende Venenblut beladet sich daselbst mit ıerstoff der eingeathmeten Luft, und geht in helleres Arterienblut über.

Dieses bewirkt während seines Kreislaufes die Oxydation der dem Zerfalle bestimmten Körperbestandtheile, beladet sich reichlich mit Kohlensäure und tauscht, wieder in die Lungen gelangend, dieses Gas gegen neuen Sauerstoff aus — u. s. f.

In Berührung mit Säuren oder Alkalien spaltet sich das Hämoglobin in einen noch wenig bekannten Proteïnstoff und

Hämatin, welches eine dunkle amorphe Substanz und der eigentlich färbende Antheil des Bluts ist. Es enthält gegen 9 pCt. *Eisen* und scheint nach der Formel $C_{34}H_{36}FeN_4O_5$ zusammengesetzt.

Salzsaures Hämatin (*Hämin*) bildet sich, wenn man Hämoglobin (oder Blut) mit concentrirter Essigsäure und etwas Kochsalz behandelt. Es krystallisirt in mikroskopischen rhombischen Tafeln von rothgelber Farbe. Die leicht zu bewirkende Umwandlung des Hämatins in Hämin (welche selbst bei sehr alten Blutflecken noch gelingt) gewährt bei gerichtlichen Untersuchungen den letzten und unumstösslichen Nachweis der Anwesenheit von Blut.

1134. Gallenstoffe. Die Galle, eine schleimige gelbbraune oder grünliche Flüssigkeit, wird von der Leber abgesondert, in der Gallenblase gesammelt und von dort zeitweilig in den Darmkanal entleert, woselbst sie die Verdauung unterstützt. Ausser kleinen Mengen von Harnstoff, Glycogen (§ 1074), Schleim und nicht näher untersuchten Substanzen enthält die Galle mehrere ihr eigenthümliche, welche, obschon sehr verschiedener Art, gemeinhin als „Gallenstoffe“ zusammengefasst werden.

Glycocholsäure $C_{26}H_{43}NO_6$ und *Taurocholsäure* $C_{26}H_{45}NSO_7$ finden sich in der Galle (vorab der Ochsengalle) als Natriumsalze gelöst, bilden im reinen Zustand farblose Nadeln und reagiren schwach sauer. Erstere ist in Wasser schwer löslich, leicht löslich in Alkohol, und gibt in Wasser leicht lösliche, süss schmeckende Alkalisalze. Mit Alkalien gekocht zerfällt sie in *Glycocoll* (§ 984) und ein stickstofffreies Produkt: *Cholalsäure* $C_{24}H_{40}O_5$. — Die schwefelhaltige Taurocholsäure löst sich in Wasser wie Alkohol leicht. Ihre Alkalisalze schäumen mit Wasser ähnlich wie Seife, was die Verwendbarkeit der Galle zum Waschen erklärt. Bei längerem Kochen mit Wasser spaltet sich diese Säure in Cholalsäure und

Taurin $C_2H_7NSO_3$, welches auch beim Faulen der Galle entsteht und künstlich darstellbar ist. Bildet grosse farblose, in heissem Wasser leicht lösliche Krystalle, reagirt neutral, verhält sich aber gleichwohl als schwache Säure, die mit Alkalien Salze liefert. — In der Galle einzelner Thierklassen hat man noch mehrere den vorigen ähnliche Säuren entdeckt.

Cholesterin $C_{26}H_{44}O$ findet sich nächst der Galle noch in mehreren anderen [redacted]

lt an *Phosphor* bemerkenswerth (Formel: $C_{42}H_{84}NPO_9$?), von wachsartiger ıaffenheit, schmelzbar, in Wasser ungelöst aufquellend, löslich in Alkohol Aether und daraus in undeutlichen Formen krystallisirbar. Sehr leicht zerch. — Mit Barytwasser gekocht liefert sie u. a. *Neurin* $C_5H_{13}NO$, eine ige Basis, die man auch künstlich darzustellen gelernt hat.

ückblick auf den chemischen Bestand der Organismen.

Die wesentlichsten Bestandtheile von Thieren und Pflanzen sollen nachfolgend nals in Kürze zusammengefasst und soweit von Interesse durch Zahlen beverden.

Chemischer Bestand des Thierkörpers.

136. Die Knochen, das innere feste Gerüst der höheren (Wirbel-) e aufbauend, pflegen dem Gewicht nach 6—12 pCt. des Gesammtkörpers machen. Ihre Zusammensetzung ist qualitativ stets dieselbe: sie entı Knochenknorpel, Fett, Wasser und reichlichst mineralische Stoffe ochenerde"). — Das quantitative Verhältniss schwankt sehr bedeutend nehr noch nach dem Alter, als nach der Art der Thiere.

Am meisten wechselt der Wassergehalt (20—70 pCt.) und der an Fett (0,6— .). Hiervon abgesehen bestehen trockne, fettfreie Knochen erwachsener hen und Thiere zu durchschnittlich ⅓ aus Knorpelsubstanz (§ 1130), zu ⅔ aus nbestandtheilen.
Die Knochenasche enthält gegen 85 pCt. *phosphorsaures* und 12 pCt. *kohlen- Calcium* (§§ 655; 663), dazu kleine Mengen von *Fluorcalcium* (§ 652), esium- und Alkalisalzen.

137. Das Fleisch oder die Hauptmasse der Muskeln besteht im frischen nd zu durchschnittlich ³/₄ aus Wasser, ¹/₄ aus fester Substanz. Letztere gänzlich aus Proteïnstoffen, die zum geringeren Theil im Fleischsaft sind (*Albumin*), zum grösseren die Muskelfasern bilden (*Myosin*; 124 u. ff.). — Der Fleischsaft enthält noch in kleiner Menge Xanthin, ı, Kreatin (§ 1028), Inosit (§ 1079), Milchsäure (§ 997) u. a. organische ndungen, sowie *phosphorsaures Kalium* und *Chlorkalium*.

Diese scheinbar untergeordneten Bestandtheile, zumal auch die Kalisalze sind m Nährwerth des Fleisches von wesentlichem Belang und das eigentlich ame im Fleischextract. Stark ausgekochtes Fleisch ist bekanntlich ein ıtes Nahrungsmittel. Dasselbe gilt von den im Handel jetzt vorkommenden chextractrückständen an und für sich. Als Beifutter und in geeigneter mit Kalisalzen versetzt, haben sie ausgezeichneten Futterwerth.

bgesehen von den genannten Bestandtheilen ist das Fleisch stets von heilchen durchsetzt, spärlich bei mageren, reichlich bei wohlgenährten luen.

ie sonstigen thierischen Gewebe, als Sehnen und Bänder, Knorpel, , — Horn, Haar, Wolle, Epidermis etc. bestehen entweder vorwiegend eimgebenden Substanzen oder aus Hornstoff (§§ 1130; 1131), hern sich daher in ihrer Zusammensetzung mehr oder minder den ssubstanzen. (Die Masse des Gehirns und der Nerven vergl. § 1135.)

1138. Das Blut, zwischen 4 bis 8 pCt. vom Lebendgewicht ausmache enthält 75—80 pCt. Wasser und ist wesentlich zu betrachten als e Lösung von Proteïnstoffen und Salzen, in welcher zahllose rothe Bl körperchen ($^1/_3$ bis $^1/_2$ vom Gewichte des Bluts), einzelne sogen. farbl Blutkörperchen und sehr kleine Fetttröpfchen schwimmen.

Die Blutflüssigkeit (Plasma) enthält von Proteïnstoffen: *Albumin* u *Fibrin* (letzteres bewirkt das leichte Gerinnen, § 1125); von Salzen hau sächlich *Chlornatrium* u. a. Natriumverbindungen.

In sehr kleiner Menge findet man darin noch *Harnstoff* (§ 1025), *Kre* (§ 1028), *Traubenzucker* (§ 1078), *Cholesterin* (§ 1134) und fettsaure Salze.

Die rothen Blutkörperchen bestehen der Hauptsache nach aus ei haltigem *Hämoglobin* (§ 1133) und enthalten von anorganischen Salzen nehmlich solche des *Kaliums*. — Nächstdem schliesst das Blut stets G ein, und zwar bald überwiegend *Kohlensäure*, bald *Sauerstoff* (§ 1133).

Chylus und **Lymphe** enthalten im wesentlichen die Bestandtheile Bluts, jedoch keine (oder nur vereinzelte) rothe Blutkörperchen, daher d Flüssigkeiten ungefärbt sind. (Chylus nennt man den die verdauten N rungsbestandtheile enthaltenden Saft, welcher, die Wandung des Darmk durchdringend, mittelst besonderer „Chylusgefässe" den Blutadern zugef wird. — Die Lymphe vermittelt den Stoffaustausch zwischen Blut Geweben.)

1139. Zu den genannten, den wesentlichsten Bestand des Thierk ausmachenden Dingen kommen noch bald grössere, bald geringere Me von **Fett.** Fast sämmtliche Organe, auch die des scheinbar mager Körpers, sind mehr oder minder von Fetttheilchen durchsetzt. Sodann lagert sich Fett in besonderen Zellen (des sogen. Fettgewebes) ab zwar unter günstigen Umständen in sehr bedeutender Menge. Solche lagerungen finden hauptsächlich statt unter der Haut („Speck"), in der [redacted]

leim, Spuren von Albumin und den charakteristischen Speichelstoff *Ptyalin* 127[b]). Von Salzen ist eine kleine, aber beharrlich vorkommende Menge *cefelcyankalium* besonders bemerkenswerth (§ 507). — Der Speichel ist immt, die mechanisch zerkleinerten Speisen für die Verdauung vorzuiten, und wirkt durch seinen Gehalt an Ptyalin auch bereits lösend auf ge Stoffe (Stärke z. B.).

Der Magensaft verdankt seine normalerweise stets saure Reaction m Gehalt an freier *Salzsäure*, enthält ausserdem *Milchsäure* und im zen etwa 1 pCt. fester Substanzen. Ausser Alkalisalzen findet sich unter zumal *Pepsin*, welches in Gemeinschaft mit Salzsäure die Auflösung Nahrungsbestandtheile und speciell die Umwandlung der Proteïnstoffe in ptone besorgt (§ 1127).

Der von der Schleimhaut der Darmwände secernirte und die Auflösung der hrungsstoffe vervollständigende Darmsaft reagirt stets alkalisch (wahrscheinl von kohlensauren Alkalien). — Die von der Leber abgesonderte, in der llenblase sich sammelnde und zur Zeit der Verdauung in den Darmkanal sich essende Galle enthält ausser Glycogen (§ 1074), Harnstoff, Cholesterin, Farbfen etc. die Alkalisalze eigenthümlicher Säuren: der *Glycochol-* und *Taurocholre* (§ 1134), welche, ähnlich wie Seife, die Fähigkeit besitzen, Fette, wo nicht ständig aufzulösen, so doch sehr fein zu zertheilen (zu „emulsiren"). Dem in en Zustand versetzten Fette der Nahrung wird dadurch ermöglicht, die Wang des Darmkanals zu durchdringen, um in die Chylus- und schliesslich die tgefässe einzutreten.

Schleimabsonderungen gehen von sehr verschiedenen sogen. Schleimuten aus, und haben im allgemeinen den Zweck, die betreffenden Organe chmeidig und (wie bei der Nase z. B.) für äussere Reize empfänglich zu alten. Ausser dem charakteristischen Bestandtheil *Mucin* (§ 1132) entten die Schleime stets Alkalisalze gelöst, und sind sie meistens mit Resten gestossener Hautzellen untermengt.

1141. Die Milch, von dem weiblichen Organismus erzeugt, um einem en, noch nicht hinlänglich selbstständigen Individuum die dienlichste hrung zu geben, ist eine wässrige Lösung („Milchserum") von Milchcker (§ 1082), Proteïnstoffen und Salzen, in welcher unzählige Fettgelchen emulsionsartig vertheilt sind (§ 1006). — Die Proteïnstoffe der ch sind *Caseïn* und *Albumin* (letzteres weit spärlicher, § 1124 u. ff.); die ze: *phosphorsaure* Alkalien und Kalk nebst Spuren von Eisenverbinngen. — Frische Milch reagirt bald schwach sauer, bald schwach alkalisch.

Häufig zeigt sie (gegen empfindliches Lackmuspapier) das merkwürdige Verten, dass beide Reactionen gleichzeitig auftreten. Diese als „amphotere action" bezeichnete Erscheinung ist wahrscheinlich durch die gleichzeitige wesenheit verschiedenartiger Phosphate der Alkalien bedingt und zeigt sich in licher Weise mitunter beim Harn.

In quantitativer Hinsicht ist die Zusammensetzung der Milch je nach , Race und Individualität des Geschöpfes, ferner auch nach der kürzeren r längeren Dauer der Milchabsonderung („Lactationsperiode"), ja selbst h den Tageszeiten verschieden. Durch die Art der Ernährung wird die chergiebigkeit sehr, weit weniger das Verhältniss ihrer Bestandtheile beeinst. — Die praktisch zumeist in Betracht kommende Zusammensetzung der hmilch lässt sich im grossen und ganzen durch folgende Mittel- und nzzahlen ausdrücken:

	Grenzen	Durchschnitt
Butterfett . . .	2,5 — 4,5 pCt.	3,5 pCt.
Caseïn	3,0 — 5,0 „	3,5 „
Eiweiss	0,3 — 0,6 „	0,4 „
Milchzucker . .	3,0 — 5,5 „	4,6 „
Salze	0,6 — 0,8 „	0,7 „
Wasser	90,0 — 84,0 „	87,3 „
		100,0

Die Milch der Frauen ist im allgemeinen reicher an Milchzucker und Pr stoffen, aber fettärmer, daher durchsichtiger als Kuhmilch. — Ein auffallend l Zuckergehalt ist der Esels- und Stutenmilch eigen (§ 1082). — Das in den e Tagen nach der Geburt abgesonderte sogen. Colostrum unterscheidet sich der späteren Milch durch geringeren Wassergehalt und speciell durch Reich an Eiweiss, während Fett mehr zurücktritt.

Bei ruhigem Stehen der Milch steigen die specifisch leichteren kügelchen allmählig empor, lagern sich enger zusammen und bilden Rahm. Dieser ist daher sehr fettreich, schliesst übrigens (in relativ minderter Menge) auch alle übrigen Milchbestandtheile ein. Durch län Schütteln oder Schlagen lässt sich der Rahm (minder leicht die ursprüng Milch) „ausbuttern": d. h. die vordem gesonderten Fettkügelchen kl dann an einander und bilden als zusammenhängende Fettmasse die Bu

Das Butterfett besteht seiner Hauptmasse nach aus den gewöhnli Bestandtheilen thierischer oder pflanzlicher Fette, d. i. aus den Glyce der *Palmitin-*, *Stearin-* und *Oelsäure*. Es enthält aber als charakterist Beimischung die Glyceride flüchtiger Fettsäuren (hauptsächlich von *Bu säure*, nächstdem von Capron-, Capryl- und Caprinsäure, § 1005).

Letztere, nur einige Procent betragende Antheile scheinen (nächst noch handenen Resten der übrigen Milchbestandtheile) für den Geruch und Gesch der Butter ganz wesentlich. — Indem man an sich geschmacklose Fette (gerein Talg etc.) mit einer verhältnissmässig nur kleinen Quantität Milch in geeig [redacted]

Thierische Excrete.

1142. Der Harn wird in den Nieren gebildet und in der Blase gesammelt. Seine Bestimmung ist, die Produkte des Körperzerfalls („Stoffwechselprodukte"), soweit sie nicht gasförmiger Natur sind, aufzunehmen und aus dem Körper zu beseitigen. Der Stickstoff der zerfallenden Substanzen (Proteïnstoffe, Albuminoïde), sei es, dass dieselben von fertigen Organen oder der erst verdauten Nahrung herrühren, nimmt die Form einfacherer Verbindungen an, und wird (nahezu) seiner ganzen Menge nach im Harn entleert.*) Diese relativ einfachen stickstoffhaltigen Bestandtheile des Harns sind, wie wir wissen, vor allem *Harnstoff* (§§ 1025; 1129) und nächstdem organische Säuren: *Harnsäure* beim Menschen und fleischfressenden Thiere (§ 1027), *Hippursäure* beim Pflanzenfresser (§ 1046).

Kreatin, *Kreatinin*, *Xanthin* (§ 1028) u. a. stickstoffhaltige Substanzen kommen ebenfalls im Harn vor, doch immer nur spärlich. Bei gewissen Krankheiten tritt unzersetztes *Eiweiss* darin auf (§ 1124); bei anderen — in Folge abnormer Zersetzung — *Traubenzucker* in oft sehr beträchtlicher Menge (§ 1078).

Von anorganischen Bestandtheilen enthält der Harn vorzüglich *Chlornatrium* und Salze der *Phosphorsäure* (§ 365). Im ganzen finden sich darin etwa 4 pCt. fester Bestandtheile, das übrige ist Wasser. — Der Harn der Pflanzenfresser reagirt schwach alkalisch, der des Menschen und der Fleischfresser neutral oder schwach sauer (von sauren Phosphaten).

Bei vorwiegender Pflanzenkost, und z. B. selbst nach dem Genuss von saurem Obst, wird die Reaction in allen Fällen alkalisch, weil die alsdann reichlich aufgenommenen Alkalisalze organischer Säuren im Organismus zu kohlensauren Alkalien sich oxydiren. (Solcher Harn braust mit Säuren häufig stark auf.)

In Folge leichter Zersetzung des Harnstoffs wird jeglicher Harn nach längerem Stehen kräftig alkalisch und übelriechend und enthält dann viel *kohlensaures Ammoniak* (§ 638).

1143. Im Gegensatz zu dem Harn, welcher die Zersetzungsprodukte bereits verdaut gewesener Dinge, resp. wirklicher Körpersubstanz nach aussen führt, repräsentiren die **festen Excremente** im wesentlichen die von vorn herein nicht verwerthbaren Antheile der Nahrung.

Sie sind demnach nicht im strengen Sinne „Excrete" (d. h. Absonderungsprodukte von Organen); wohl aber enthalten sie — in meistens nur kleinen Quantitäten — dergleichen stets beigemengt, nämlich Darmschleim, Gallenbestandtheile etc.

Uebrigens enthält der Koth keineswegs immer nur absolut Unverdauliches, sondern vielmehr alles dasjenige, was unter den gegebenen Verhältnissen aus irgend welchen Gründen sich der Verdauung entzog. So hat man z. B. beobachtet, dass bei allzu reichlicher und einseitig vorherrschender Ernährung mit *Stärkemehl* (z. B. Kartoffeln) diese an sich äusserst leicht verdauliche Substanz theilweise unverändert wieder abgeht. — Ferner ist hiernach ersichtlich, dass was ein Organismus als unverdaulich verwirft, für einen andern, mit kräftigeren Verdauungsmitteln ausgestatteten sich noch verwerthbar erweisen kann. Es bethätigt sich dies. bei den jeglichen Unrath verschlingenden Schweinen und weiter durch die Erfahrung, dass Rindvieh (welches, wie alle Wiederkäuer, sehr energisch verdaut) sich ohne viel Sträuben gewöhnen lässt, Pferdemist anzunehmen und Nutzen daraus zu ziehen.

---

*) Entgegen den bisherigen Ansichten glauben einige Forscher beobachtet zu haben, dass auch freier Stickstoff aus dem Zerfall hervorgehe und gasförmig den Körper verlasse.

Die bekannte kräftige Düngewirkung der Excremente beruht auf ansehnlichen Rückhalt an stickstoffreichen Substanzen, sowie an Phospl Kalisalzen u. a. für die Ernährung der Pflanzen geeigneten Verbindung

1144. Schweiss. Dieses Excret besteht hauptsächlich aus Wasser m sehr geringen Mengen von festen Bestandtheilen, worunter etwas *Harnstof* schiedene Alkalisalze und Fettsäureverbindungen. Die Schweissabsonderun schieht mittelst besonderer Drüsen durch die Poren der Haut, und erfolg kanntlich am reichlichsten bei starker Erhitzung, Anstrengung etc. —

Die Thränen sind ein continuirlich sich erzeugendes Secret der Th drüsen, das in sofern oft zum „Excret" wird, als es auf stärkeren Reiz l reichlich sich absondert, dass Erguss nach aussen erfolgt. Nächster Zwec Thränenflüssigkeit ist, die Hornhaut des Auges genügend befeuchtet und d sichtig zu erhalten. Normalerweise gelangt der Ueberfluss zuletzt in die N höhle und dient noch der Befeuchtung der Nasenschleimhaut. Nur wenn de Nase führende, ziemlich enge Canal verstopft ist, oder das ausnahmsweise rei entleerte Secret nicht rasch genug ableiten kann, laufen die Augen üb Ausser Wasser enthält die Thränenflüssigkeit hauptsächlich nur *Kochsal* Spuren organischer Substanzen. — Die inneren Flüssigkeiten des Aug („Glas"- und „wässrige Feuchtigkeit") sind ebenfalls wesentlich Wasser, das Mengen von Salzen, Harnstoff und Eiweiss gelöst enthält. Die festen des Auges („Hornhaut", „harte Haut", „Krystalllinse" u. s. w.) werden durc schiedne Knorpelarten in Gemeinschaft mit Proteïnstoffen, Fett etc. gebildet

1144. Als **gasförmige Excrete** zu betrachten sind *Kohlensäure* *Wasser*dampf, welche als Endprodukte der im Körper stattfindenden Oxyda processe grösstentheils mittelst der Lungen ausgeathmet („exspirirt"), aber auch durch die Poren der Haut ausgedunstet („perspirirt") werd Die ausgeathmete Luft enthält gegen 4 Volumprocent Kohlensäure un noch etwa 15 pCt. Sauerstoff (vergl. §§ 159; 463 c.)

Ein erwachsener Mensch liefert mit jedem Athemzug etwa ½ Liter zurück und macht in der Minute durchschnittlich 12 Athemzüge. Daraus be sich eine jährliche Ausathmung von mindestens 260 kg Kohlensäure mi 70 kg Kohlenstoff. Diese Zahlen geben erst eine klarere Vorstellung vo Verbleib der Nahrung und andererseits von dem grossen Bedarf an einzuathm

[redacted]

engen Fett und etwas grösseren von Salzen. Der gleichfalls überwiegend ts Proteïnstoffen (worunter *Vitellin*, § 1125) bestehende „Dotter" enthält gegen viel Fett: sogen. *Eieröl* und einen nicht näher bekannten rothgelben arbstoff. (In kleiner Menge kommen dazu noch Lecithin, Cholesterin u. a.: 1134; 1135.)

1146. Werfen wir einen summarischen Rückblick auf den chemischen stand des Thierleibes, so ergeben sich folgende Thatsachen. Der Thier-b besteht:

a) dem Gesammtgewicht nach stets überwiegend aus Wasser;

b) hinsichtlich seiner organischen Substanz überwiegend aus stick-offhaltigen Verbindungen (Proteïnstoffen und Albuminoïden); er enthält n stickstofffreien fast lediglich Fett;

c) er enthält daneben beträchtliche Mengen von anorganischen Verbin-ngen: Aschenbestandtheilen, in denen von Elementen vertreten sind
vorwiegend: Sauerstoff, Phosphor und Calcium;
nächstdem: Schwefel, Chlor, Kalium, Natrium, Magnesium;
in sehr geringer Menge: Fluor, Silicium und Eisen.

Chemischer Bestand des Pflanzenkörpers.

1147. Wie das Thier, so besteht auch die frische Pflanze dem Haupt-wicht nach aus Wasser. Unter den Bestandtheilen der „Trockensubstanz" erwiegen (gegensätzlich den Thieren) stickstofffreie organische Ver-ndungen, während die stickstoffhaltigen und gleicherweise die Aschen-estandtheile relativ mehr zurücktreten.

Der Wassergehalt ist im allgemeinen am grössten bei den jüngeren un lebhaftesten vegetirenden) Pflanzen und Pflanzentheilen, und vermindert ich mit dem Heranwachsen der Pflanze, beziehungsweise dem Reifen ihrer 'rgane.

Die Verbreitung des Wassers in den Pflanzen mag durch folgende Beispiele rläutert werden. Es enthalten durchschnittlich:

	Wasser	
Junge Gemüsepflanzen	90	pCt.
Junges Gras (Weidegras)	80	"
Gras, kurz vor der Blüthe	75	"
" nach " "	70	"
Klee	80—85	"
Baumlaub im Frühjahr	75—80	"
" " Herbst	55—70	"
Kartoffelknollen	70—80	"
Runkelrüben	80—90	"
Grünes Holz	40—50	"
„Lufttrocknes" Holz, Stroh, Heu, Laub, Körner etc.	10—25	"

1148. Von **stickstofffreien organischen Verbindungen** walten am isten vor die „Kohlehydrate" und nächstdem die Fette. — Die gleichsam s **Gerüst der Pflanze** repräsentirenden Zellwandungen bestehen aus *Cellulose* 1062), häufig verstärkt („incrustirt") durch Einlagerung von Lignin etc.,

oder zuweilen umgeändert in ***Korkstoff*** (§ 1067). In fast allen Organen, zumeist jedoch in den Samen abgelagert, findet sich ***Stärke*** (§ 1068); die verschiedenen Arten von ***Zucker***, ***Dextrin*** etc. meistens in Säften gelöst. — Pflanzliche Fette vorwiegend ebenfalls in den Samen, übrigens in kleinerer Menge durch alle Organe (§ 1007).

Die übrigen stickstofffreien Verbindungen sind zwar höchst mannigfacher Art, aber in ihrem Vorkommen mehr oder minder beschränkt und in ihrer Bedeutung für das Leben der Pflanze noch wenig oder gar nicht erklärt. Die am häufigsten vorkommenden entfallen auf folgende Gruppen: Wachsarten (§ 1011), ätherische Oele (§ 1105), Harze (§ 1110) und Kautschuksubstanzen (§ 1116); Glycoside, Pektin- und Gerbstoffe (§ 1083 u. ff.); Bitterstoffe (§ 1094), Farbstoffe und Chromogene (§ 1095, — worunter von hervorragender Bedeutung das *Chlorophyll* § 1099) — und endlich mancherlei

Pflanzensäuren. Verbindungen von minder ausgeprägt saurem Charakter sind theilweise schon in der oben genannten mit einbegriffen (Säuren der Fette, Wachsarten und Harze; Gerb- und gewisse Pektinstoffe etc.). Unter „Pflanzensäuren" im gewöhnlichen Sinn versteht man hauptsächlich nur diejenigen, welche deutlicher saure Eigenschaften besitzen und (wenn im freien Zustand oder als saure Salze vorhanden) die betreffenden Pflanzentheile nachweislich sauer erscheinen lassen. Dahin gehören vornehmlich *Oxalsäure* (§ 998), *Aepfelsäure* (§ 1012), *Weinsäure* (§ 1014) und *Citronensäure* (§ 1016).

Seltener finden sich *Ameisensäure* (§ 975), *Essigsäure* (§ 971), *Aconitsäure* (§ 1012), *Meconsäure* (§ 1088) und von aromatischen: *Benzoësäure* (§ 1045), *Chinasäure* (§ 1050), *Zimmtsäure* (§ 1054) u. a.

1149. Unter den **stickstoffhaltigen** Verbindungen des Pflanzenreichs stehen die Proteïnstoffe oben an, insofern sie nirgendwo fehlen und in vielen Organen, zumal den Samen, sehr reichlich vertreten sind (§ 1121 u. ff.). — Minder allgemein verbreitet und sparsamer trifft man organische Basen (sogen. Alkaloïde, § 1086) und amidartige Substanzen (z. B. *Asparagin*, § 1001). — Endlich pflegt ein, wennschon meist geringer Antheil des Stick-

[redacted]

Ueber die Verbindungsform der betreffenden Elemente lässt sich im all- [...]neinen aussagen: die Pflanzenaschen sind mannigfaltige Gemenge [...]ils löslicher, theils unlöslicher Salze. Freie Oxyde (von Silicium, [...]en, auch wohl Mangan) kommen darin ebenfalls vor, jedoch meist nur [...]ergeordnet. Die Salze der Asche sind vornehmlich: Chloride, Phosphate, [...]fate und Silicate von Kalium, Natrium, Calcium und Magnesium. Kohlen- [...]re Salze sind häufig in grosser Menge vorhanden, aber für die Asche [...]eng genommen nicht wesentlich (s. w. u.).

Da bei derart complicirten Gemischen die gegenseitige Zugehörigkeit von [...]all und Säure, oder m. a. W. die Art der vorhandenen Salze im einzeln [...]m sicher feststellbar ist, so pflegt man die Zusammensetzung gewöhnlich auszudrücken, dass man die in den Salzen vorauszusetzenden basischen [...] säurebildenden Oxyde*), sowie die etwa vorhandenen Halogene schlecht- als solche angibt: wonach als regelmässigere Bestandtheile der Asche zu [...]zeichnen sein würden

die basischen Oxyde:	die Anhydride von:	das Halogen:
Kali	*Phosphorsäure*	*Chlor.*
Natron	*Schwefelsäure*	
Kalk	*Kieselsäure*	
Magnesia		
Eisenoxyd		

Augenscheinlich bringt diese Art der Verrechnung den Fehler mit sich, dass in Form von Haloïdsalz vorhandenen Metall ebenfalls Sauerstoff zugetheilt, [...]n im ganzen mehr Sauerstoff angenommen wird, als in der Asche enthalten kann. Sollen daher die in obiger Weise aufgeführten Bestandtheile in ihrer [...]mirung nicht mehr ergeben, als das Gewicht der Gesammtasche beträgt, so [...] man die dem vorhandenen Chlor etc. gleichwerthige Menge Sauerstoff von [...]r Summe in Abzug bringen. Oder man hat das Chlor vorab als Chlorid [...]orkalium, Chlornatrium) und erst den Rest als Oxyde zu verrechnen.

Die in Pflanzenaschen bekanntlich oft reichlich vorhandene, zuweilen [...] gänzlich fehlende *Kohlensäure* ist natürlich gleichfalls an basische [...]le und zumal an Alkalien gebunden (s. Pottasche und Soda, §§ 570; 603). Kohlensäuregehalt ist jedoch in allen Fällen für die Asche insofern un- [...]entlich, als er von erst beim Verbrennen vor sich gehender Zersetzung [...]nischer Substanzen herrührt. — Will man daher aus dem Aschengehalt [...]r Pflanze etc. die Summe der thatsächlich anorganischen Substanz genauer [...]hren, so ist die etwa vorhandene Kohlensäure speciell zu ermitteln und [...]bzug zu bringen. Für den so corrigirten Aschenbetrag gebraucht man Wort „Reinasche" — im Gegensatz zu der unmittelbar durch Ver- [...]nung erhaltenen „Rohasche".

Letztere schliesst auch gewöhnlich noch unverbrannte Kohletheilchen, zufällig [...]emengten Sand u. s. w. ein, die alsdann ebenfalls ihrer Menge nach bestimmt eliminirt werden müssen.

1151. Ueber die eigentliche Bedeutung der Aschenbestandtheile für die [...]nsfunctionen der Pflanze weiss man erst sehr wenig: soviel aber steht [...] das manche davon unentbehrlich sind. Mit Wahrscheinlichkeit deutet [...]auf schon ihr allgemeines und regelmässiges Vorkommen, mit voller

*) Man vergl. §§ 380; 592.

Bestimmtheit das Ergebniss directer Versuche, welche gelehrt haben, Pflanzen, die nicht Gelegenheit fanden, derartige mineralische Stoff aussen aufzunehmen, baldigst zu Grunde gingen. — Man spricht dah Recht von mineralischen Nährstoffen der Pflanze.

Als unbedingt nothwendige Pflanzennährstoffe hat man von de standtheilen der Asche erkannt:

Kali, Kalk, Magnesia, Eisenoxyd; Phosphorsäure, Schwefelsäure, Kiesel

Für *Natron, Chlor* (und z. Th. auch für *Kieselsäure*) ist die Frage nicht sicher entschieden; bezüglich der übrigen darf behauptet werden, ihre Aufnahme seitens der Pflanzen im allgemeinen nur eine zufällig für die Lebensvorgänge gleichgültige sei.

Hinsichtlich der gemuthmassten Bedeutung einiger der als nothw erkannten mag folgendes kurz bemerkt sein: Kaliumverbindungen scheine Bildung und Wanderung der Kohlehydrate mitzuwirken; ähnliche Bezieh zwischen Phosphaten und Proteïnstoffen stattzufinden. Stärke- oder zucker Organe z. B. sind auch zugleich reich an Kalisalzen (Kartoffeln, Zuckerr die proteïnreichen Körner stets reich an Phosphaten (vergl. auch § 1121 u. 1 Das Chlorophyll kommt bei Mangel an Eisen nur mangelhaft zur Entwic (§ 1099) etc.

In Form welcher Verbindungen (Salze etc.) die betreffenden Minera von aussen aufgenommen werden, hat sich für den Erfolg ziemlich gleich erwiesen, vorausgesetzt dass nicht geradezu nachtheilige Substanzen hinzukom

Der quantitative Bedarf an den einzelnen Nährstoffen ist bei verschie Pflanzen verschieden und kann annähernd nach der Zusammensetzun Aschen beurtheilt werden. So hat man „Kalkpflanzen" (Klee u. a.), „ pflanzen" (Tabak, Weinstock etc.), „Kieselpflanzen" (die Getreide unterschieden, je nachdem die Asche der betreffenden Gewächse sich wiegend reich an dem einen oder dem andern Stoff zu erweisen] „Natronpflanzen" finden sich hauptsächlich am Meeresstrande und i Umgebung von Salzquellen (§ 603).

[redacted]

Wasserstoff, in Form von *Wasser* (§ 148ᵇ).

Stickstoff, für dessen Aufnahme *Salpetersäure* und *Ammoniak* zumeist
Betracht kommen (§§ 178; 218; 611; 1128).

Schwefel in Form von Salzen der *Schwefelsäure* (§ 335).

Sauerstoff, der übrigens in den bisher verzeichneten Nährstoffen bereits
reichlich enthalten, das behufs deren Reduction zu organischer Substanz
eier Sauerstoff abgeschieden werden muss (§§ 110; 460). —

b) zur Erzeugung der anorganischen (Aschen-) Bestandtheile:

Phosphor, Schwefel, Silicium } als Salze der *Phosphorsäure*, *Schwefelsäure*, *Kieselsäure*.

Chlor, in Form von Metallchloriden (vielleicht nicht allen Pflanzen
thwendig).

Kalium, Natrium (wohl nur zuweilen), Calcium, Magnesium, Eisen } in Form von irgend welchen aufnahmefähigen Verbindungen (Salzen der oben genannten oder auch anderweitiger Säuren, soweit dieselben unschädlich sind).

c) Weiter bedürfen die Pflanzen noch beträchtlicher Mengen *Wassers*
s solchen, theils um den Eintritt anderweitiger Nährstoffe zu vermitteln,
eils zur Erhaltung eines circulationsfähigen Saftes im Innern der Pflanze.
er Bedarf daran ist um so erheblicher, da die Pflanzen unausgesetzt Wasser
Menge (mittelst der Blätter) abdunsten lassen.

d) Freier *Sauerstoff* ist endlich für die Pflanzen in soweit stets noth-
endig, als sie behufs Oxydation und Neubildung von Körperbestandtheilen
inen wahren Athmungsprocess unterhalten müssen (der freilich weniger
bhaft, als bei den Thieren, s. §§ 109ᵃ; 463ᶜ).

1153. Für die Ernährung der **Thiere** reichen lediglich anorganische Sub-
anzen nicht aus. Ihre organischen Körperbestandtheile können nicht
aders als durch Umbildung fertiger organischer Substanzen der Nahrung
zeugt werden. — Dies von den Thieren gesagte gilt erfahrungsmässig
ach von den nieder organisirten (chlorophyllfreien) Pflanzen.

1154. Wir gelangen mithin zu dem Satz: alle anderen lebenden
esen entnehmen ihre Nahrung direct oder indirect dem Körper
er grünen Gewächse.

Die Thierwelt ist somit in ihrer Existenz unbedingt abhängig von
er der Pflanzen. — Umgekehrt tragen bekanntlich die Thiere dazu bei, das
edeihen der Pflanzenwelt wiederum zu fördern. Schon beim lebenden Thier
nd vollständiger nach dessen Absterben finden Processe statt, aus denen
ir die Pflanzen verwerthbare Produkte wieder hervorgehen. Das Thier gibt
urch Athmung Kohlensäure an die Atmosphäre zurück, scheidet in Form
üssiger und fester Excremente stickstoffreiche Verbindungen und Mineral-
alze aus; der verwesende Thierleib endlich löst sich nachgerade vollständig
einfachere, der Pflanzenernährung dienliche Verbindungen auf.

So förderlich alles dieses dem Pflanzenwachsthum auch ist, so findet gleich-
ohl eine wirkliche Abhängigkeit nach dieser Richtung hin nicht statt. Was

die Pflanzen den Thieren entlehnen, würde offenbar auch ohne deren Dazwischentreten früher oder später der Pflanzenwelt wieder zu gute kommen, da die sich selbst überlassenen Pflanzen schliesslich gleichfalls verwesen und ihre Zersetzungsprodukte neuen Generationen zur Nahrung überlassen. (Ein bekanntes Beispiel: die Gründüngung.)

1155. Auf das Gedeihen der Thiere und Pflanzen im grossen und ganzen vermag der Mensch wenig einzuwirken; der einmal vorgeschriebene **Kreislauf** vollzieht sich von selbst. — Was wir vermögen, und was die Hauptaufgabe der Landwirthschaft ausmacht, ist: dass wir durch willkürliches Eingreifen lokal gesteigerte Produktionen herbeiführen.

Indem wir gewisse Thiere zu unseren „Hausthieren" machen und sie durch besondere Pflege und reichliche Nahrung vor anderen bevorzugen, sind wir im Stande, sie zu reichlicherer Produktion von Fleisch, Fett, Milch u. s. w. zu veranlassen.

Indem wir gewissen, hierzu geeigneten Pflanzen („Culturpflanzen") eine entsprechende Pflege und verstärkte Ernährung („Düngung") angedeihen lassen, erweisen auch diese sich dankbar, insofern wir mit ihrer Hülfe von bestimmten Bezirken höhere Erträge erzielen, als sie die Natur für gewöhnlich aus freien Stücken gewährleistet.

1156. Auf die Praxis der Ernährung kann dieses Buch begreiflich im einzeln nicht eingehen. — Den unserer Pflege unterstellten Thieren müssen wir naturgemäss Alles, und zwar in entsprechender Menge verabreichen, was uns die Erfahrung an nothwendigen Bestandtheilen ihrer Nahrung kennen gelehrt hat. (Vergl. § 1129.)

Die Pflanzen überheben uns dieser Sorge insofern zum Theil, als ihnen ihr „Standort" wenigstens theilweise die erforderlichen Nährstoffe auch ohne unser Zuthun gewährt. (Kohlensäure z. B. stellt den Pflanzen die Atmosphäre; von Mineralstoffen: Schwefelsäure, Kieselsäure, Chlor, Natron, Eisen — gewöhnlich auch Kalk und Magnesia — selbst der dürftigste Boden ausreichend zur Verfügung.) Die Praxis der Pflanzenernährung kann sich daher darauf beschränken, diejenigen Nährstoffe durch Düngung den Pflanzen

Anhang.

1) Chemische Analyse pflanzlicher Stoffe.

1157. Dieselbe ist für mancherlei Zwecke: so zur Beurtheilung des Werthes n Lebensmitteln, Futterstoffen etc. häufig von grösster Wichtigkeit. Da in den isten Fällen Kenntniss sämmtlicher Einzelbestandtheile weder praktisch nothndig, noch bei dem gegenwärtigen Stand unserer Trennungsmethoden hinlängh sicher und rasch zu erlangen ist: so begnügt man sich gewöhnlich damit, tt der einzelnen Stoffe gewisse Stoffgruppen auseinander zu halten und ihrer nge nach festzustellen.

Die gegenwärtig noch allgemeinst übliche Art der Analyse von Futtermitteln . erstreckt sich auf: 1) „Proteïn", 2) „Fett", 3) „stickstofffreie Extractstoffe", „Cellulose", 5) „Aschenbestandtheile", 6) „Wasser", — welche Begriffe z. Th. er nähern Erläuterung bedürfen.

Mit Proteïn (besser „Rohproteïn") bezeichnet man die Gesammtheit der vorndenen eiweissartigen Substanzen. Da eine directe Gewichtsbestimmung derben wegen zu schwieriger Trennung häufig kaum ausführbar ist, so behilft n sich meist mit summarischer Bestimmung des *Stickstoffs* *) und sucht daraus Menge des Proteïns zu berechnen. Ein solches Verfahren setzt natürlich aus:

a) dass die vorhandenen Eiweisssubstanzen durchweg gleich stickstoffreich n. Obgleich dies (nach § 1117) nicht genau zutrifft, so darf man doch ohne n erheblichen Fehler den durchschnittlichen Stickstoffgehalt jener Subzen als annähernd gleich und zwar zu 16 pCt. annehmen. Alsdann ergibt die gesuchte Proteïnmenge aus der gefundenen Stickstoffmenge durch Multiation mit $^{100}/_{16}$ oder 6,25.

b) Eine weitere Voraussetzung ist, dass ausser Proteïnstoffen nicht zugleich erweitige stickstoffhaltige Verbindungen zugegen seien. Ist letzteres der Fall, wird man bei obiger Art der Berechnung natürlich um so grössere Fehler ben, je reichlicher derartige Substanzen (meist handelt es sich um salpeterre Salze, um *Asparagin* u. a. amidartige Verbindungen, seltner um aloïde) mit vorkommen. Dann sind, um den wirklichen Proteïngehalt genau ermitteln, umständliche Analysen erforderlich. Gleichwohl lässt man es für tische Zwecke gegenwärtig noch meist bei dem oben beschriebenen einfachen, n auch zuweilen recht ungenauen Verfahren bewenden. — Die neuerdings he Bezeichnung „Rohproteïn" soll bedeuten, dass man es eben nicht mit en Eiweissstoffen, sondern mit einem Gemenge verschiedenartiger stickstoffiger Substanzen zu thun hat.

Fett. Die Summe der in dem Untersuchungsobject enthaltenen Fette ert man durch wiederholtes Ausziehen mit *Aether*, Abdampfen der Lösung, cknen und Wägen des Rückstandes (§ 1008). Sind zugleich Chlorophyll oder artige Substanzen zugegen, so geht auch von diesen etwas in Lösung. Das dukt ist daher keineswegs stets reines Fett, sondern ein oft recht unreines menge, das zweckmässiger als „Rohfett" oder „Aetherextract" bezeichnet wird.

*) Ueber hierzu dienliche Methoden vergl. § 891.

Cellulose. Die vollständige Isolirung der reinen Cellulose gestaltet sic so schwieriger, je reichlicher dieselbe von sogen. incrustirenden Substanzen (§ begleitet ist. Meistens begnügt man sich damit, das Untersuchungsmaterial genau vereinbarter Vorschrift mit verdünnten Säuren und Alkalien auszuk und schliesslich mit Alkohol und Aether zu waschen. Der getrocknete Rück ist in den wenigsten Fällen reinere Cellulose, sondern bleibt meist noch m sehnlichen Mengen oben gedachter Substanzen behaftet. Man gebraucht besser den Ausdruck „Rohfaser" oder „Holzfaser". (Ein oft noch vorhan Rest von mineralischen Stoffen und schwerlöslichen Proteïnsubstanzen nachträglich ermittelt und von dem Gewicht der Rohfaser in Abzug ge werden.)

Stickstofffreie Extractstoffe. Man fasst unter diesem Namen all sammen, was ausser Proteïn, Fett und Rohfaser an organischen Substanz gegen ist. Weil diese nur schwierig zu trennen und in wägbarer Form scheiden sein würden, ermittelt man nur den Gesammtbetrag und zwar in d. h. aus dem bei der Analyse sich ergebenden Verlust.

Da unter gegenwärtige Rubrik hauptsächlich Stärke, Zuckerarten und s „Kohlehydrate" entfallen, so gebraucht man auch wohl dies Wort st obigen. Es ist dies jedoch nicht ganz richtig, denn einmal ist Cellulose b lich gleichfalls ein Kohlehydrat, und andererseits umfasst der Begriff der stofffreien Extractstoffe" auch noch ganz andere Dinge: nämlich etwa vorl Pektinstoffe, Bitterstoffe, organische Säuren etc.

Die **Aschenbestandtheile** oder **Mineralsubstanzen** werden gleicl der Regel nur ihrer Gesammtmenge nach angegeben. Man äschert die P substanz vorsichtig ein, bestimmt in der erhaltenen Rohasche den etwai halt an Kohlensäure, unverbrannter Kohle und Sand, bringt alles dieses zug und betrachtet die sich ergebende Reinasche als gleichbedeutend Summe der anwesenden Mineralsubstanzen (§ 1150).

Der **Wassergehalt** ergibt sich aus dem Gewichtsverlust, welchen ein gewogene Probe bei vorsichtigem Austrocknen (gewöhnlich bei 100° C) Diese Bestimmung ist immer von Wichtigkeit, weil der Wassergehalt von

[redacted]

uns nachweist. Im Gegentheil entziehen sich bald grössere, bald kleinere von fast jedwedem Bestandtheil der Auflösung im Organismus, und es r „Verdaulichkeitsgrad" der verschiedenen Nährstoffe bei verschiedenen itteln überhaupt nicht auf Grund chemischer Analyse vorhergesagt, sondern h besondere, mühsam anzustellende Fütterungsversuche im einzelnen Falle werden.

:h aus den Ergebnissen derartiger Verdauungsversuche hat man Mittel- erechnet und diese in Tabellen zusammengestellt. Ohne auf diese Dinge er einzugehen, mag nur bemerkt sein, dass man für den verdaulichen des Rohproteïns meist die Bezeichnung „Eiweiss", für den verdaulichen des Rohfettes schlechthin das Wort „Fett" und für die verdaulichen von stickstofffreien Extractstoffen plus Rohfaser die Bezeichnung „Kohle- :" zu wählen pflegt.

2) Zuckerfabrikation.

). Die fabrikmässige Gewinnung des gewöhnlichen *Zuckers* (§ 1080) vir seinerzeit ausser Betracht, weil es sich dabei mehrfach um Dinge die erst inzwischen besprochen werden konnten. Hier mag das wichtigste lich Platz finden.

Gewinnung des **echten Rohrzuckers** ist eine sehr einfache Operation, eicht auszupressende Saft des Zuckerrohrs (Saccharum officinarum) so Zucker ist und daneben so wenig fremde Substanzen enthält, dass er .ssigem Eindampfen Zucker ohne weiteres auskrystallisiren lässt. Die tung des Zuckerrohrs geschieht an Ort und Stelle des Anbaues (haupt- Ost- und Westindien). Die rohe Waare: „Rohzucker" oder „Moscowade" ie braune oder gelbe, krümliche Masse, die meist erst in Europa gereinigt t"), den indischen Zucker oder Colonialzucker des Handels ergibt.

). Die für unsere einheimische Industrie ungleich wichtigere Ge- des **Zuckers aus Runkelrüben** datirt erst seit diesem Jahrhundert. en Versuche, aus diesem an Zucker relativ ärmeren, an fremden Sub- dagegen erheblich reicheren Material einen brauchbaren Zucker herzu- stiessen auf grosse Schwierigkeiten und lieferten eine so schlechte Aus- iss man nahe daran war, das ganze Verfahren wieder aufzugeben. Durch re Vervollkommnung sind indess die Schwierigkeiten seitdem so vollständig len, dass gut gereinigter Rübenzucker dem besten Rohrzucker zur Zeit ehr nachsteht.

zur Fabrikation verwendbaren Rüben*) enthalten je nach der sehr den Qualität zwischen 80—85 pCt. Wasser; demnach nur 15—20 pCt. ubstanz, wovon etwa 10—15 pCt. *Zucker*. Dieser, sowie die Hauptmasse gen Substanzen ist in dem (durchschnittlich 96 pCt. vom Gewicht der smachenden) Safte gelöst. Das feste Gewebe, sogen. Mark der Rübe vesentlich aus Cellulose, Pektin- und unlöslichen Proteïnstoffen.

als Ausgangspunkt der Fabrikation dienende **Saft** enthält ausser Zucker hlich Salze anorganischer und organischer Säuren (Citronensäure, Oxal-

---

Man bevorzugt Rüben von mittlerer Grösse, weil dieselben erfahrungs- im zuckerreichsten sind; sehr junge oder sehr alte (zumal geschosste) re enthalten soviel fremde Bestandtheile, dass die Verarbeitung nicht nt.

säure etc.) und lösliche **Proteïnsubstanzen**, nächstdem auch Asparagin (§ 10..
und in kleiner Menge noch unterschiedliche andere, darunter **färbende** Sto..
Die Summe der ausser Zucker im Saft gelösten Substanzen pflegt man gemein..
unter dem Namen „**Nichtzucker**" zusammenzufassen. — Da die fremden Su..
stanzen die Krystallisation des Zuckers ausnehmend erschweren, ja innerha..
gewisser Grenzen vollständig verhindern, und da man diese Stoffe vorweg ni..
genügend beseitigen kann: so hängt der Werth eines Saftes nicht lediglich v..
dem Zuckergehalt, sondern wesentlich auch von dessen **Verhältniss zum Nich..
zucker** (dem sogen. „Zuckerquotienten") ab. Uebrigens ändert sich dieses Ve..
hältniss nicht unerheblich je nach Art der Gewinnung des Saftes.

1161. Wir setzen einstweilen den Saft als gegeben voraus und wenden u..
sogleich zu dessen weiterer Verarbeitung. Die zuvörderst vorzunehmende

„**Scheidung**" (oder Läuterung) des Saftes besteht darin, dass man ihn m..
Zusatz von etwas **Kalkmilch** bis nahe zum Sieden erhitzt. Durch das Erhit..
werden die vorhandenen Eiweissstoffe coagulirt (§ 1121), während durch die E..
wirkung des Kalks zugleich noch andere Stoffe (Phosphorsäure, organische Säu..
ein Theil des Farbstoffs) unlöslich ausgefällt werden. Ferner bewirkt der K..
alkalische Reaction und damit längere Haltbarkeit des Saftes*). — Der (als Ka..
saccharat, § 1080) gelöst bleibende Kalk kann zwar nachher durch Knochenkoh..
(s. u.) beseitigt werden, doch lässt man zweckmässig erst vorausgehen die

Saturation des Saftes. Sie besteht darin, dass man durch Einleiten v..
Kohlensäure den Kalk möglichst ausfällt, wobei der sich absetzende kohlens..
Kalk weiteren Farbstoff etc. mit niederreist. (Die erforderliche Kohlensäure w..
entweder durch Verbrennen von Coaks, oder durch Glühen von Kalkstein..
eigenen Oefen erzeugt.) — Der also geläuterte, klare, aber noch gelblich gefä..
Saft wird noch heiss einer

Filtration durch Knochenkohle unterworfen, die sich in Form gro..
Körner in hohen, cylindrischen Metallgefässen befindet. Die kräftig absorbire..
Knochenkohle reisst nicht allein fast sämmtlichen Farbstoff an sich, sondern d..
auch zugleich zur Entfernung etwa noch vorhandenen Kalks, schleimiger St..
[redacted]

irte Flüssigkeit („Füllmasse") in kleinere, kegelförmige Formen von Thon Eisenblech, in denen sie bald zur krystallinischen Masse erstarrt. Die chen den Zuckertheilchen eingeschlossene, dickflüssige und mehr oder minder k braun gefärbte Mutterlauge, „grüner Syrup" genannt, lässt man durch eine rwärts befindliche Oeffnung so weit als möglich ablaufen; der Rest des Syrups durch wiederholtes Aufgiessen kleiner Portionen einer reinen, gesättigten kerlösung verdrängt, was man das „Decken" des Zuckers nennt. (Zur Beunigung des Deckens dienen häufig besondere Saugvorrichtungen: sogenannte tschapparate".) — Der reinste Hutzucker führt den Namen Raffinade; ch weitere Verdampfung des Syrups und abermaliges Krystallisirenlassen innt man geringwerthigere Produkte: Melis, Lumpenzucker etc.

Gegenwärtig beschränken sich viele Fabriken auf die Herstellung von „Rohker", der dann zur weiteren Reinigung an die Zuckerraffinerien abgen wird. Man gewinnt den Rohzucker ganz nach Art des Hutzuckers, nur man das Decken meist unterlässt und sich damit begnügt, den Syrup durch ugen oder Ausschleudern mittelst Centrifugen (s. u.) möglichst vollständig beseitigen. Der zunächst aus dem Safte gewonnene, reinere Rohzucker wird „erstes Produkt" von den durch weitere Verarbeitung des Syrups zu ernden „Nachprodukten" unterschieden. — Das Raffiniren des Zuckers ist im ntlichen ein Umkrystallisirungsprocess, dem gewöhnlich eine nochmalige Belung mit Knochenkohle vorausgeht. Vollständige Klärung der Lösung am besten erreicht, wenn man sie mit etwas Eiweiss (Eier- oder albumin, § 1124) zum Sieden erhitzt und hierauf filtrirt.

Der zuletzt erübrigende Syrup: die sogen. Melasse ist schliesslich so angeert an Nichtzucker (hauptsächlich Kalisalzen), dass der darin noch vorhandene er nicht weiter auskrystallisirt. Die Melasse dient vielfach als Viehfutter, man lässt sie zum Zweck der Gewinnung von *Alkohol* vergähren. — Neuerist es gelungen, den in der Melasse enthaltenen Zucker als solchen noch ar zu machen, indem man ihn in *Kalksaccharat* überführt und dieses (nach aschen der Salze etc. durch schwachen Alkohol) mittelst Kohlensäure zer(„Elutionsverfahren", vergl. auch § 1080).

1163 Es erübrigt noch, die Methoden der Gewinnung des rohen Safts den Rüben kurz zu betrachten. — Nach dem früher allgemein und auch vielfach noch üblichen Pressverfahren werden die Rüben durch eigens ruirte Reiben in Brei verwandelt, den man in starke Tücher schlägt und f auspresst. Statt der Pressen dienen zuweilen auch Centrifugen, d. h. rotirende cylindrische Siebe, deren Maschen das Rübenmark zurückhalten, end der Saft durch die Schwungkraft sehr vollständig ausgeschleudert wird. s ist klar, dass der den zerrissenen Zellen durch Reiben zerkleinerter n entfliessende Saft alle gelösten Bestandtheile, mithin auch den gesammten tzucker beibehält.

Bei dem in neuerer Zeit mehr und mehr Eingang findenden Diffusionsahren werden die Rüben nicht völlig zerrieben, sondern nur mittelst rotirender r in dünne Schnitzel zertheilt, die man in grossen Behältern durch laues Wasser auslaugt. Da die Zellen der Rübe hierbei grösstentheils unverbleiben, so kann der Saft nicht ohne weiteres ausfliessen, sondern es gehen aftbestandtheile erst in dem Masse, wie sie durch die Membran der Zellen rch diffundiren, in das umgebende Wasser über. Da nun der Zucker, wie krystallisirbaren Substanzen, sehr leicht diffundirt, — die gelösten Eiweiss- Schleimstoffe etc. dies dagegen wenig oder gar nicht thun (§ 1119): so geman auf diese Weise einen zwar durch Wasser etwas verdünnten, aber da-

für um so reineren Saft. Der „Zuckerquotient" gestaltet sich wesentlich gü
und damit die Ausbeute höher (§ 1160).

Sowohl die bei dem älteren Verfahren abfallenden Rübenpresslin
die ausgelaugten Schnitzel des Diffusionsverfahrens geben ein werthvolle
futter ab. Letztere verdienen in sofern den Vorzug, als sie reicher an
stoffen sind; ein Uebelstand ist dagegen, dass sie erheblich mehr Wasser
halten, welches auch durch Nachpressen nur unvollkommen entfernt werde

---

Die zur Reinigung der Säfte benutzte Knochenkohle kann wieder
neuem wirksam gemacht werden, indem man ihr durch ganz schwache S
den aufgenommenen Kalk, durch einen Gährungsprocess die organisch
stanzen entzieht und sie neuerdings ausglüht. Sobald nach anhaltendem (
diese Reinigung nicht mehr verlohnt, dient das Material noch mit Vor
Bereitung von Superphosphaten (§ 666).

---

3) Alkoholische Getränke.

1164. Die auf Vergährung von Zucker oder zuckerbildenden Subst
ruhende Gewinnung des Alkohols und alkoholischer Getränke ist im Pr
reits kurz erläutert worden (§ 953 u. ff.). Näheres Eingehen auf di
methoden der Brennerei, Bierbrauerei, Weinbereitung etc. liegt nicht im Zwe
Buches, und darf unterbleiben, weil gerade hierüber ein Blick in den pr
Betrieb weit bessere Auskunft gibt als seitenlange Beschreibungen. —
mag es zweckmässig sein, die wichtigsten Produkte der Gährungsgew
ja zum Theil fast unentbehrliche Lebensbedürfnisse geworden sind, ihrer ch
Beschaffenheit nach etwas näher ins Auge zu fassen.

Die durch Destillation gewonnenen, d. i. die verschiedenen A
[redacted]

anderweiten organischen wie unorganischen Substanzen ist gleichfalls sehr selnd und beträgt im Ganzen etwa $\frac{1}{10}$ bis $\frac{3}{10}$ des vorhandenen Zuckers. Je der Zucker den übrigen Bestandtheilen und namentlich der freien Säure nüber vorwaltet, desto besser geräth der Wein. — In schlechten Jahrgängen man den zuckerarmen und allzu sauren Most durch künstlichen Zusatz von ben- oder besser Rohrzucker nachzuhelfen, indem man zugleich soviel Wasser fügt, dass der Säuregehalt auf ein erträgliches Mass sinkt*). — Auch kann durch Zusatz von neutralem weinsauren Kalium freie Weinsäure in Form Weinstein zur Abscheidung bringen und dadurch den Säuregehalt mindern 014).

Die Gährung des Mostes lässt man zunächst in offenen Kufen oder Fässern sich gehen. Nachdem bei einer Temperatur von 10—15° C. im Verlauf von Wochen die **Hauptgährung** beendet, wird der Wein in gut verspundeten ern einer langsamen **Nachgährung** überlassen. Hierbei erst scheidet sich grösste Theil des Weinsteins aus, und es bilden sich die eigenthümlichen äther-en Verbindungen, welche den Weingeruch und das charakteristische „Bouquet" ser Weine bedingen. Der gelbliche Farbstoff des Weissweines ist noch kaum r bekannt, der Farbstoff des **Rothweins** ist nicht dem betreffenden Saft thümlich, sondern stammt aus den **Schalen** der Beeren, welche man in dieser ht mitsammt dem Moste vergähren lässt. Ausser dem Farbstoff werden ei noch andere Bestandtheile der Schalen, vornehmlich Gerbstoff extrahirt, rch sich der herbe Geschmack des Rothweins erklärt. — Uebrigens wird der wein oft **künstlich** gefärbt und zwar nicht allein mit pflanzlichen Farb-n (Heidelbeeren, Malvenblüthen etc.), sondern zuweilen selbst mit schädlichen nfarben (**Fuchsin**, § 1036), wie denn überhaupt bei der Weinbereitung oft Fälschungen mit unterlaufen.

1166. Der **Gehalt des fertigen Weines** an **Alkohol** richtet sich selbst-indlich nach der Menge des in dem Most vorhanden gewesenen (resp. dem-n zugesetzten) Zuckers. Die gewöhnlichen deutschen Weine enthalten etwa) pCt., die stärksten („schweren") Rheinweine 12—14 pCt. Alkohol. In den en südlicher Länder (Madeira, Portwein etc) steigt der Gehalt oft auf 18 pCt., was aber wohl theilweise daher rührt, dass diesen Weinen Alkohol lcher noch zugesetzt ward. — Abgesehen von Wasser und Alkohol birgt der noch zahlreiche andere Stoffe in mehr oder minder erheblicher Menge. Es dies

*) Insbesondere mit der Verwendung von Traubenzucker wird arger Miss-h getrieben, ja es werden „Kunstweine" ohne jede Mitwirkung von wirk-n Most in grossem Massstabe fabricirt. — Der verwendete Traubenzucker liesen Zweck stets aus Stärke bereitet, § 1078) ist zudem nicht selten sehr n, enthält (noch kaum näher bekannte) **unvergährbare** Antheile, die dem-in dem Wein sich erhalten, dessen oft so übel bekömmliche Wirkung wie es t hauptsächlich verursachen, aber auch zur Aufdeckung derartiger Fälschungen cherste Handhabe bieten. — Ein mässiger Zusatz von reinem Zucker und l von gutem Rohrzucker zu einem an sich kaum verwerthbaren Most darf als Fälschung betrachtet werden, wird jetzt fast allenthalben geübt und meist nicht verheimlicht. Man nennt das von **Chaptal** zuerst angegebene, **all** verbesserte Verfahren das „Chaptalisiren" oder „Gallisiren" des Weines. rner wird (nach dem Vorgang von **Petiot**) die Weinausbeute sehr häufig „Petiotisiren" vermehrt, indem man die unvollkommen ausgepressten enreste mit Wasser erschöpft, Zucker hinzufügt, und durch Vergährung dieser igkeit „Nachweine" gewinnt, die zwar an Gehalt und Aroma dem Haupt-kt nachstehen, aber dafür (zumal in schlechten Jahrgängen) auch weniger ausfallen.

Farbstoffe und Gerbstoffe (vergl. [illegible]).

Proteïnstoffe und Fette in äusserst geringen Spuren, und endlich

unorganische Salze (schwefelsaure und phosphorsaure Alkalisalze, Erden und deren Chloride — also im allgemeinen die gewöhnlichen Bestandtheile der Pflanzenaschen, § [illegible]).

b) von während der Gährung entstandenen Substanzen:

Aetherartige Verbindungen theils des gewöhnlichen, theils anderer Alkohole, von denen einige, wie z. B. der sogenannte Önanthäther, § [illegible] Weinen gemeinsamen Weingeruch — andere, noch wenig bekannte, einer Weine charakteristische Blume („Bouquet") hervorbringen.

Glycerin, welches an der Süssigkeit des Weines mit betheiligt und auch künstlich zugesetzt wird (§ [illegible]).

Bernsteinsäure (§ [illegible]), ausserdem noch freie Essigsäure in sehr wechselnde Mengen von

Kohlensäure. Sie findet sich namentlich in den jüngeren, noch nicht völlig ausgegohrenen Weinen, in älteren gewöhnlich nur spurenweise. Die an Kohlensäure reichen „moussirenden" oder Schaumweine (Champagner) werden dadurch erhalten, dass man die Nachgährung in fest verschlossenen [illegible] vor sich gehen lässt. Die Kohlensäure bleibt unter hohem Druck [illegible] gelöst in der Flüssigkeit [illegible], und bewirkt beim Oeffnen ein heftiges Aufschäumen (§ [illegible]).

---

587. Bier wird gewonnen, indem man stärkemehl-haltige Körner durch Vermittlung von *Diastase* zur Zuckerbildung veranlasst und die erhaltene Zuckerlösung durch Hefe in Gährung versetzt. — Ausgangspunkt ist das Malz (gekeimte Gerste), welches, sowohl Stärke als Diastase enthaltend, bei Behandlung mit warmem Wasser („Einmaischen") ohne weiteres eine vergährbare Lösung („Würze") ergibt. (Vergl. auch § 354.)

Die von den ungelöst bleibenden Theilen des Malzes („Biertrebern")

ı die stürmischer sich entwickelnde Kohlensäure an die Oberfläche der gähren- Flüssigkeit gerissen wird (Oberhefe).

Die hauptsächlich in Norddeutschland beliebten, sehr stark moussirenden ·gährigen oder Weissbiere werden in der Regel aus schwächerer Würze estellt und wenig oder gar nicht gehopft; sie sind daher ärmer an Alkohol, g bitter und nur kurze Zeit haltbar. — Die gegenwärtig weit mehr ver- aten untergährigen (bitteren, bayrischen) Biere erlangen durch höheren Alko- ehalt und stärkeren Zusatz von Hopfen eine weit grössere Haltbarkeit („Lager- "). Die früher vorzugsweise beliebte dunkle Farbe ist nichts diesen Bieren athümliches, sondern hängt lediglich von dem stärkeren oder schwächeren Er- en (Darren) des Malzes, resp. von färbenden Zusätzen (gebranntem Zucker, 00) ab; neuerdings werden bekanntlich derartige Biere oft ausnehmend hell aut (böhmische, Wiener u. a.)

Die Zusammensetzung des Bieres ist der verschiedenen Bereitungsweise prechend in quantitativer Beziehung so wechselnd, dass sich kaum etwas all- eines darüber angeben lässt. Der Alkoholgehalt, bei den leichtesten oft a 2 pCt. betragend, steigt bei den stärksten englischen Bieren (Porter, Ale) eilen auf 8—10 pCt. Der Kohlensäuregehalt guten Bieres ist, obschon wechselnd, doch stets ein ziemlich beträchtlicher: da Bier niemals eigentlich ommen ausgegohren, sondern höchstens im Zustand unterbrochener Gährung Verwendung gelangt, und auf Flaschen z. B. bekanntlich noch nachgährt. — nicht flüchtigen Bestandtheile, die man gewöhnlich als „Extractgehalt" Bieres zusammenfasst, entsprechen z. Th. ganz denen des Weins. Ausser ränderten Resten der Würze (unvergohrenem Zucker, Dextrin in sehr selnder Quantität, kleinen Mengen von Eiweissstoffen und Salzen) findet darunter als Nebenprodukte der Gährung: ebenfalls Spuren von Bernstein- ·e und Glycerin, — ferner die aromatischen Bestandtheile des Hopfens n. Lupulin), — endlich nicht selten auch Bestandtheile, die von willkür- a und keineswegs immer zu rechtfertigenden Zusätzen (fremdartigen Bitter- n, unreinem Stärkezucker etc.) herrühren.

1168. Die Alkoholometrie, d. h. die Ermittelung des Alkoholgehalts wein- iger Flüssigkeiten spielt im Handelsverkehr eine wichtige Rolle. Das allge- st übliche Verfahren gründet sich darauf, dass das specif. Gew. des Alkohols ı Verdünnung mit Wasser fortschreitend zunimmt (§ 955).

a) Bei wesentlich nur aus Wasser und Alkohol bestehenden Gemischen itus, Branntwein), wo das specif. Gew. nicht durch anderweitige Dinge beein- ; wird, kann dasselbe ohne weiteres den Massstab des Alkoholgehaltes abgeben. hat zu dem Ende Tabellen entworfen, welche für verschiedene, nach bekanntem entsatz hergerichtete Mischungen das zugehörige specif. Gewicht aufführen. solche Tabelle, welche demnach auch umgekehrt für gefundene specif. Ge- te den gesuchten Procentgehalt anzeigt, ist am Schluss dieses Buches beige- worden.

Da die Kenntniss des specif. Gewichts an sich für die Praxis meist ohne ıg, und um eine Hülfstabelle entbehrlich zu machen, bedient man sich häufig besonderen Art Aräometer, deren Scala so normirt ist, dass sie beim Ein- ten in die zu prüfende Flüssigkeit unmittelbar den Alkoholgehalt ablesen Diese speciell Alkoholometer genannten Instrumente geben den Gehalt eder (nach Richter) in Gewichtsprocenten, oder (nach Tralles) in Volum- nten an. Im gewöhnlichen Verkehr wird jetzt fast allgemein nach Volum- enten gerechnet. — Es bedarf kaum der Erwähnung, dass die Alkoholo-

meter sowohl, wie auch die genannten Tabellen nur für bestimmte Temp zutreffend sind. Die zu prüfende Flüssigkeit muss daher stets zuvor auf speciellen Fall vorgeschriebene) Normaltemperatur gebracht werden, w Resultat unmittelbar richtig ausfallen soll. Andernfalls kann man sic Correctionsverfahrens bedienen, worüber nähere Erläuterungen, resp. b Correctionstabellen den betreffenden Instrumenten beigegeben zu werden

b) Bei Wein, Bier u. a. Flüssigkeiten, welche ausser Alkohol und noch sonstige und zumal nichtflüchtige (Extract-) Bestandtheile enthalten, k Alkoholgehalt begreiflich nicht ohne weiteres nach dem spec. Gew. be werden. In diesen Fällen muss eine Destillation vorausgehen, die man s fortsetzt, bis (mit einem Theile des Wassers) sämmtlicher Alkohol überg ist. Das ohne Verlust gesammelte Destillat wird durch Zusatz von reinem soweit ergänzt, dass das Gesammtvolum dem der ursprünglichen Flüssigkei kommt, worauf man genau wie vorhin verfährt.

MINERALOGISCHER THEIL.

Einleitendes.

1169. Unter **Mineralien** verstehen wir diejenigen Naturkörper, welche [we]der selbst Leben besitzen, noch ihr Dasein von lebenden Wesen unmittel[ba]r herleiten.

Ausser dem, was man gemeinhin Steine nennt, umfasst demnach das [Mi]neralreich auch flüssige und luftförmige Dinge, soweit sie (wie z. B. Wasser [un]d atmosphärische Luft) in der Natur selbst, und nicht erst als Produkte [men]schlicher Kunst sich uns darbieten. — Ferner verweist man ins Mineral[rei]ch die sogen. Fossilien, d. h. diejenigen natürlichen Umwandlungs-, [Zer]setzungsprodukte, Reste organischer Gebilde, welche im Laufe der Zeit [so] erheblich verändert wurden, dass sie ihren Ursprung nicht mehr sofort [erken]nen lassen. (Dahin u. a. Stein-, Braunkohlen, Bernstein und die ver[schi]edenartigen sogen. „Versteinerungen").

Der Theil der Naturwissenschaft, welchem die Betrachtung des Mineral[rei]chs nach allen Richtungen obliegt, heisst Mineralogie (im weitesten [Sin]ne).

1170. Eintheilung des mineralogischen Gebiets. Je nach der spe[ci]ellen Aufgabe der Betrachtung theilt sich unsere Wissenschaft in ver[sch]iedene Zweige, die (trotz mancherlei Schwierigkeiten der Abgrenzung) [mei]stens als selbstständige Wissenschaften betrieben werden. Es sind dies:

I. Die Mineralogie im engeren Sinne (meist schlechthin „Mineralogie" [ode]r auch „Oryktognosie" genannt), d. i. die Kenntniss der einzelnen Arten [(Spe]cies) von Mineralen, wie sie als solche sich darbieten.

II. Die Geognosie. Sie beschäftigt sich mit den Mineralkörpern rück[sic]htlich der Art und Weise ihres Vorkommens, ihrer Betheiligung an dem [Be]stand des gesammten Erdkörpers und umfasst ihrerseits

a) Die Gesteinskunde (Lithologie, Petrographie), d. i. die Kenntniss derjenigen Minerale, welche — theils für sich, theils als Mineralgemenge — in erheblichen Massen auftreten und die sogen. „Gesteine" oder „Felsarten" bilden.

Insoweit es sich hier um Dinge handelt, die an dem Aufbau unseres Planeten vorherrschend Theil haben, müssten auch **Wasser** und Luft den „Gesteinen" angereiht werden. — Ihrer Betrachtung in dieser Hinsicht dienen die besonderen Wissenschaften **Hydrographie** und **Atmosphärologie**.

b) Die **Lagerungskunde** (Formationslehre), d. i. die Kenntniss der Art und Weise, wie die Gesteinsmassen neben und über einander gelagert sich vorfinden.

c) Die **Formenkunde** (Orographie), d. i. die Lehre von der äusserlichen Gestaltung der Erdoberfläche, soweit sie durch Mineralkörper bedingt wird. Sie behandelt demnach die Form und Art der Gebirge, Thäler etc.

d) Die **Versteinerungslehre** (Paläontologie), d. i. die Lehre von den (der Form nach erhalten gebliebenen) Resten vormaliger Organismen.

III. Die **Geologie** (von Geognosie meist nicht streng unterschieden) sucht auf Grund von **thatsächlichen** Ergebnissen oben genannter Wissenschaften **Ansichten** zu gewinnen über die Entstehungsweise von Mineralien und Gesteinen, von der Art ihrer Lagerung, der allmähligen Gestaltung der Erdoberfläche etc. Sie behandelt, kurz ausgedrückt: die **Bildungsgeschichte** der Erdrinde.

1171. Hülfsmittel für die Betrachtung der Mineralkörper. Die Grundlage aller vorstehend genannten Disciplinen: die Kenntniss der einzelnen Mineralarten oder die Mineralogie im engeren Sinne bildet, wofern man vorzugsweise die **äusseren** Eigenschaften der Dinge ins Auge fasst, einen Theil der **beschreibenden** Naturwissenschaft oder der sogen. „**Naturgeschichte**" (§ 3). — Während indess bei Thieren und Pflanzen verschiedenartige Werkzeuge der Lebensthätigkeit (die „Organe") einer äusserlichen Betrachtung

[redacted]

c) Die chemische Zusammensetzung der einzelnen Minerale ist, verglichen mit der von Thieren und Pflanzen, eine sehr einfache und daher meist rasch und leicht zu ermittelnde.

Da chemisch betrachtet die Minerale nichts wesentlich weiter sind als verschiedenartige „von der leblosen Natur gebotene Stoffe", so leuchtet ein, dass die chemische und mineralogische Wissenschaft niemals scharf von einander getrennt werden können. In der That waren wir ja in früheren Kapiteln vielfach genöthigt, das Gebiet der Mineralogie schon beiläufig zu berühren.

Der gegenwärtige Theil unseres Buches stellt sich zur Aufgabe, die wichtigsten Minerale — oder wenn man will: die hauptsächlichsten „anorganischen Naturprodukte" — unter Hervorhebung ihrer charakteristischen Merkmale in übersichtlicher Folge zusammenzustellen. Nächstdem soll über die Art ihres Vorkommens, ihre Betheiligung an dem Gesammtbau der Erde und ihre Bedeutung überhaupt das Wesentlichste kurz mitgetheilt werden. Eine erschöpfende Darstellung dieser umfänglichen Gebiete würde im Rahmen eines allgemein-chemischen Lehrbuchs weder am Platze sein, noch Platz finden.

A. Betrachtung der wichtigsten Mineralarten.

1172. Erkennungs- und Unterscheidungsmerkmale. Zu dem Begriff eines „Minerals" gehört Gleichartigkeit seiner Masse. Hinsichtlich des Stoffs sind die Minerale zuweilen chemisch einfach (freie, oder wie man in diesem Fall sagt „gediegene" Elemente), weit häufiger zusammengesetzt. Nur selten findet man als Mineralkörper Elemente oder Verbindungen von vollkommener Reinheit. Sehr gewöhnlich handelt es sich vielmehr um Mischungen, die indess (bei wirklichen Mineralen) immer so innig sind, dass sie sich äusserlich nicht, sondern nur chemischen Mitteln gegenüber als solche verrathen. In der Regel ist dabei ein Stoff (sei es Element oder Verbindung) in dem Masse vorherrschend, dass er dem Mineral seinen chemischen Charakter fast ungetrübt aufprägt. (Man unterscheidet denselben als „wesentlichen" Bestandtheil von „unwesentlichen" oder „nebensächlichen").

Mineralische Dinge, welche schon bei äusserlicher Beobachtung (sei es auch erst mit Hülfe des Mikroskops) ungleichartige Theile erkennen lassen, sind nicht mehr Minerale, sondern Mineralgemenge. Die Betrachtung derartiger Gemenge (die sich fast immer in grösseren Massen: als „Gesteine" oder „Felsarten") darbieten, ist Gegenstand der Gesteinslehre (§ 1170, II*), welche selbstverständlich die Kenntniss der einzelnen Minerale voraussetzt.

1173. Die **Unterscheidung** der einzelnen Minerale als Mineralarten (Species) gründet sich auf theils chemische, theils äussere Eigenthümlichkeiten. Letztere können bei Beschreibung der Minerale begreiflich ebenso

wenig ausser Acht bleiben, wie für die Charakterisirung irgend welcher Substanzen überhaupt (§ 6). — Als wichtigste **äussere Merkmale** dienen:

1) Die Formgestaltung der Minerale,

und zwar insbesondere die Art der Krystallform. Die verschiedenen Krystallsysteme sind in einem früheren Kapitel (§ 55 u. ff.) schon eingehend besprochen worden; ebenso, was man unter krystallinischem Gefüge zu verstehen hat (§ 76).

Verhältnissmässig wenige Minerale sind völlig amorph, die meisten mehr oder minder deutlich krystallisirt. Ein und dieselbe Mineralart gehört stets ein und dem nämlichen krystallographischen System an und kann (der Regel nach) sowohl in einzelnen, gut ausgebildeten Krystallindividuen, als auch in äusserlich unregelmässig gestalteten Formen von blos krystallinischer Structur auftreten. Ist der krystallinische Zustand nur mittelst des Mikroskops nachweisbar, so nennt man das Mineral dicht. Derb kommt ein (nicht oder undeutlich krystallisirtes) Mineral vor, wenn es einigermassen grössere Stücke bildet; eingesprengt nennt man dasselbe, wenn es in kleinen Partikeln oder in Form dünner Adern etc. fremde Mineralmassen durchsetzt. Einzelne Krystallindividuen trifft man theils lose für sich, theils im Gestein eingewachsen. Die in blasenförmigen Hohlräumen der Gesteine nicht selten eingeschlossenen Krystallgruppen werden Drusen genannt.

2) Physikalische Eigenschaften.

a) Der Zusammenhang (die Cohärenz) äussert sich in der Art des Aggregatzustandes (§ 44), und bei den (bekanntlich weitaus die Mehrzahl bildenden) festen Mineralen durch Unterschiede bezüglich der „Spaltbarkeit", des „Bruchs" und der „Härte".

[redacted]

ad 10) durch den Diamant repräsentirt. Die vollständige Scala us nachstehender Uebersicht:

ırtegrad 1	=	Talk	Härtegrad	6	=	Feldspath
„ 2	=	Gyps	„	7	=	Quarz
„ 3	=	Kalkspath	„	8	=	Topas
„ 4	=	Flussspath	„	9	=	Corund
„ 5	=	Apatit	„	10	=	Diamant.

Gebrauch der Härtescala bedarf kaum der Erläuterung. Finden wir, Mineral (Steinsalz z. B.) den Talk ritzt, vom Kalkspath geritzt wird und yps sich indifferent verhält, so muss ihm die Härte des Gypses oder der d 2 zukommen. — Auch führt man öfter noch Zwischenstufen ein, und t z. B. einen Härtegrad mit 2,5, wenn das betreffende Mineral etwas s Gyps, etwas weicher als Kalkspath. — Die Härte einer guten Feile ungefähr 6,5; Feldspath und alle Minerale von gleicher oder geringerer erden daher durch die Feile angegriffen, wogegen Quarz und alle den tzenden Minerale dem Angriff der besten Feile widerstehen. Die Minerale n untersten Härtestufen werden schon durch den Fingernagel geritzt.

)as specifische Gewicht;

as Verhalten zum Licht (Farbe, Durchsichtigkeit, Art des Glanzes, tbrechung u. s. w.);

;egen Wärme (Schmelzbarkeit, Flüchtigkeit);

egen Elektricität und Magnetismus;

ie Wirkung auf unsere Sinne (Geruch, Geschmack, Gefühl) geben nständen sehr werthvolle Merkmale der Mineralien ab, und brauchen rn hier nicht erläutert zu werden.

mische Hülfsmittel müssen in allen Fällen mit zugezogen werden, ıusseren Merkmale (was häufig vorkommt) zur sichern Unterscheidung ısreichen. Die chemische Prüfung führt meist schon durch einfache en (Behandlung mit Säuren und sonstigen Lösungsmitteln; Erhitzen des Löthrohrs auf Kohle oder unter Anwendung der Borax- und rsalzperle [§ 615] etc.) zum Ziel, und nur ausnahmsweise sind um- qualitative oder selbst quantitative Analysen erforderlich. — Die ten Angaben über das chemische Verhalten sollen, soweit dies nicht eschah, bei den einzelnen Mineralarten mitgetheilt werden; specieller n Gegenstand einzugehen ist Sache der analytischen Chemie.

ı. Die **Classification** der Mineralien, d. i. die Zusammenfassung der ren und unähnlicheren Arten nach engeren und weiteren Gruppen len allgemeinen Ueberblick durchaus unerlässlich — bietet vielfache gkeiten, da in gewisser Hinsicht ganz ähnliche Minerale in anderer ıg oft sehr erheblich von einander abweichen. Selbstverständlich ist trebt, diejenigen Minerale enger zusammenzustellen, welche möglichst ıe und wichtige Merkmale gemein haben. Da indess über die grössere ingere Wichtigkeit eines Merkmals die Ansichten getheilt sein können, s erklärlich, dass verschiedene Mineralogen auch sehr verschiedene der Eintheilung befolgen. Die Einen legen mehr Werth auf äussere, rn mehr Werth auf chemische Aehnlichkeiten. Gewöhnlich wird ein es Eintheilungsprincip zu Grunde gelegt, und so soll es auch hier

geschehen, wenn schon wir dem Hauptzweck dieses Buches gemäss chemischen Verhältnissen vorwiegend Rechnung tragen.

Den im chemischen Theile befolgten Gang thunlichst beibehaltend, th wir die Minerale in folgende Klassen:

I. Minerale der Metalloïde
II. Minerale der leichten Metalle
III. Minerale der Silicate
IV. Minerale der schweren Metalle
V. Minerale organischen Ursprungs.

I. Klasse: **Minerale der Metalloïde.**

(1.) Gruppe des Sauerstoffs und Stickstoffs.

Beide gasförmige Elemente finden sich, wie wir wissen, unverbund enormer Menge nicht sowohl auf, als über der Erdoberfläche. Niemal sondert auftretend, bilden sie in inniger Vermischung die

1175. Atmosphärische Luft. Obgleich man die Luft nicht al „Mineral" im gewöhnlichen Sinne gelten lässt, so kann sie doch nicht anders als dem Mineralreich zugetheilt werden; nimmt sie doch unte anorganischen Dingen des Erdballs eine so hervorragende Stellung ein. das bei wirklichen Mineralen nur irgend der Fall ist. — Mit den wichti Eigenschaften der Luft und ihren Hauptbestandtheilen (s. § 159 u. ff. nügend vertraut, und nachdem wir inzwischen auch diejenigen Stoffe ke gelernt haben, welche in untergeordneter Menge der Luft beigemisc sein pflegen: bleibt hier nur übrig, alle diese Luftbestandtheile noc in Kürze zusammenzufassen, sowie nachträglich der Methoden zu gede

[redacted]

c) Stickstoff-Verbindungen: und zwar *Ammoniak*, gebunden an *Salpeter-*
re, salpetrige Säure und Kohlensäure. — Das Ammoniak der Atmosphäre
ammt wohl immer der Erdoberfläche, woselbst sich kohlensaures Am-
iak durch Verwesung (§ 637), salpetersaures Ammoniak durch Wasser-
lunstung etc. (§ 195c) fortwährend in kleiner Menge erzeugt. — Salpeter-
re entsteht in der Luft theils direct durch elektrische Einflüsse (§ 164),
ls auch wohl dadurch, dass vorhandene Ammoniakverbindungen durch
n nachträglich oxydirt werden. Niemals übrigens ist freie Salpetersäure
der Atmosphäre beobachtet worden, da sie nur in so geringer Menge ent-
ht, dass das vorhandene Ammoniak mehr als ausreicht, sie alsbald zu
tralisiren: man findet daher neben salpetersaurem stets einen Ueberschuss
Ammoniak in der Luft, und zwar an Kohlensäure gebunden.

Die Menge aller dieser Stickstoffverbindungen ist eine sehr wechselnde
d erreicht in ihrer Gesammtheit kaum einige Milliontheile der Luft. Den-
ch sind diese Beimengungen, auf die gesammte Atmosphäre bezogen, nicht
erheblich und auch nicht ohne Bedeutung: sie gelangen durch die atmo-
ärischen Niederschläge zeitweise zur Erde und bereichern dieselbe an
anzennährstoffen (s. § 197 u. a.).

Unmittelbar nach längerem Regen sind begreiflich die betreffenden Theile der
nosphäre an den genannten (in Wasser ja sämmtlich löslichen) Stoffen fast
zlich erschöpft. In Folge erneueter Erzeugung und durch Ausgleich mit be-
hbarten Luftmassen wird jedoch der Verlust im grossen und ganzen bald wieder
eckt. — Im Sommer erweist sich die Luft durchschnittlich reicher an Ammo-
k als im Winter, was auf die in der warmen Jahreszeit lebhafter stattfindenden
wesungsvorgänge zurückgeführt werden muss.

d) *Wasser*dampf fehlt in der Luft nie (§ 138c), ist jedoch in so wechseln-
Menge vorhanden, dass sich darüber etwas bestimmteres kaum aussagen
t. Im grossen Durchschnitt darf man den mittleren Wasserdampfgehalt
Atmosphäre zu etwa 0,8 Volumprocent annehmen.

Wasserstoffhyperoxyd (§ 149), das man zuweilen in der Luft nachgewiesen hat,
höchstens in minimalen Spuren vorhanden.

e) Endlich ist noch des Staubes zu gedenken, der für gewöhnlich in
Luft schwebt und nur nach starkem Regen vorübergehend verschwindet.
und Menge desselben hängen natürlich sehr von der Oertlichkeit ab.
h ist der atmosphärische Staub in der Hauptsache stets das (höchst fein
heilte) Produkt einer mechanischen Zerstörung mineralischer und orga-
her Dinge. Fast immer findet man darin auch Keime lebender Wesen:
üglich von Gährungs- und Fäulnisserregern (§ 940 u. ff.) und wahr-
inlich öfter auch solche, die bei der Uebertragung von Krankheiten mit-
en.

1176. Unter besonderen örtlichen Bedingungen können selbst-
ständlich noch mancherlei andere Dinge der Luft sich beimischen, die aber
die Atmosphäre als Ganzes keine Bedeutung erlangen, weil sie, sich in
Luft weiter verbreitend, sehr bald bis zur Unmerklichkeit verdünnt
len. Derartige Beimengungen können u. a. sein: Schwefelwasserstoff,
lenwasserstoffe, Kohlenoxyd aus Fäulniss- und Verbrennungsprocessen;
le- und Russtheilchen und sonstige als sichtbarer Rauch aus unvoll-
menen Verbrennungen hervorgehende Produkte. Beispiele hierfür bietet

zumal die Luft in und um grösseren Städten, Fabrikanlagen und ganz besonders der oft weit sich erstreckende **Moor-** oder **Höhenrauch**. Ueber und nahe dem Meer, auch in der Nähe von Salinen führt bei windigem Wetter die Luft sehr merkliche Salztheilchen.

Anderseits können örtliche Vorgänge, vornehmlich in **geschlossenen** Räumen, auch das Verhältniss der **normalen** Luftbestandtheile erheblich abändern. Wo Menschen oder Thiere längere Zeit oder in grosser Anzahl verweilen, desgl. wo viele Lichter anhaltend brennen, muss der Athmungs- resp. Verbrennungsprocess bald eine Veränderung der Luft zu Wege bringen: sie wird ärmer an Sauerstoff, reicher an Kohlensäure. Beides wirkt auf Verschlechterung der Luft hin, wie dies stark besetzte Schul- und Theaterräume, zu enge oder schlecht gelüftete Wohn- und namentlich Schlafzimmer zur Genüge erweisen; Gleiches gilt für überfüllte, mangelhaft ventilirte Viehställe. — Die Erfahrung hat gelehrt, dass Luft von nur um wenige pCt. vermindertem Sauerstoffgehalt auf die Dauer nicht athembar ist. Ebenso ist die Luft als gesundheitsschädlich zu betrachten, sobald ihr Kohlensäuregehalt die Grenze von 0,1 Volumprocent bemerkenswerth übersteigt.

Methoden der Luftuntersuchung (Eudiometrie).

1177. Nicht allein wissenschaftliche, sondern wie aus dem letztgesagten hervorgeht, auch praktische Zwecke machen die genauere Untersuchung der Luft oft zu einer Sache von Wichtigkeit. Bei dem dahin zielenden Verfahren, welches im allgemeinen **Eudiometrie** (wörtlich „Luftgütemessung") genannt wird, kann man je nach der besonderen Absicht und je nachdem sich die Prüfung auf sämmtliche oder nur einzelne Luftbestandtheile erstrecken soll, sehr verschiedenartige Methoden in Anwendung bringen. — In den meisten Fällen genügt es, die reichlicher vorhandenen Bestandtheile: **Sauerstoff, Stickstoff, Kohlensäure** und etwa den **Wasserdampf** der Menge nach festzustellen. Von den zahlreichen Methoden, welche dieses ermöglichen, mögen hier nur die wichtigsten ang-

tung. In das durch Quecksilber abgesperrte, mit der zu prüfenden Luft nur weise gefüllte Eudiometerrohr lässt man so viel reines Wasserstoffgas aufgen, dass man sicher sein kann, es sei dessen Menge mindestens hinreichend, sämmtlichen Sauerstoff der Luft für die Bildung von Wasser in Anspruch zu men. Nachdem man durch jedesmaliges Ablesen an der Röhre das Volum (v) zu untersuchenden Luft und das Volum (V) von Luft plus Wasserstoff festellt hat, lässt man durch Ueberschlagen eines elektrischen Funkens das Gasmenge verpuffen. Da das hierbei entstehende Wasser im flüssigen Zustand nur en verschwindend kleinen Raum einnimmt, so wird sich nach erfolgter Abhlung das Gesammtvolum der Gase auf einen bestimmten, an der Röhre genau ablesenden Betrag (V^1) verkleinert haben. Da die Volumverminderung $-V^1$) bedingt ist durch das Verschwinden sämmtlichen Sauerstoffs plus seinem pelten Volum Wasserstoff, so war offenbar das gesuchte *Sauerstoff*volum = ein ittel der verschwundenen Gasmenge $\left(= \frac{V - V^1}{3}\right)$; das zur Prüfung wendete Luftvolum, vermindert um diesen Betrag, ergibt die Menge des *stoffs* $\left(= v - \frac{V - V^1}{3}\right)$. — 2) Ein einfaches volumetrisches Verfahren besteht n, dass man in das die zu untersuchende Luft enthaltende Eudiometer mittelst s gebogenen Drahtes ein feuchtes Stück *Phosphor* einführt. Der den Phosphor n bei gewöhnlicher Temperatur oxydirende Sauerstoff verschwindet nach einigen nden vollständig; die entstandenen Oxydationsprodukte bleiben im Wasser geund es erübrigt daher nur Stickstoff, aus dessen Messung das Verhältniss Gase ohne weiteres hervorgeht (§ 157c). — Statt des Phosphors können mit chem Erfolg auch andere Sauerstoff begierig aufnehmende Mittel benutzt den, so z. B. eine alkalische Lösung der *Pyrogallussäure* (§ 1040). —

c) Kohlensäure und Wasserdampf können in einem so kleinen Luftvolum, das Eudiometer zu fassen vermag, nicht wohl mit Schärfe bestimmt werden. Handes sich, was häufig vorkommt, diese Bestandtheile für sich zu ermitteln, so führt man gewöhnlich gewichtsanalytisch, indem man, wie unter (a) angegeben, Luft durch mit Kali und Chlorcalcium gefüllte Absorptionsröhren gehen lässt. t die Luft mittelst eines evacuirten Glasballons aufzusaugen und später zu en, ist es aber alsdann weit bequemer, das Untersuchungsquantum zu messen. en Zweck erfüllt ein einfacher Aspirator. Derselbe besteht aus einer geaigen, nahe dem Boden mit Ausflusshahn versehenen Flasche von Glas oder h. Der Hals der mit Wasser gefüllten Flasche steht durch Stopfen und renleitung in luftdichter Verbindung mit den für die Absorption der beenden Luftbestandtheile bestimmten, zuvor gewogenen Gefässen. — In dem se, als man jetzt Wasser mittelst des Hahns ausfliessen lässt, tritt ein entchendes Volum Luft, die Absorptionsgefässe passirend, oberwärts in die Flasche und wenn diese (oder auch ein das ausfliessende Wasser sammelndes Gefäss) annten Inhalt besitzt, so ergibt sich daraus ohne weiteres das Luftquantum, chem die in den Absorptionsröhren inzwischen zurückgehaltenen Bestandtheile hörten. — Dass bei allen derartigen Untersuchungen Temperatur und Druck berücksichtigen sind, versteht sich nach früher gesagtem von selbst (§§ 84; 891). Statt durch Wägung bestimmt man speciell die Kohlensäure auch öfter durch ssanalyse, indem man die zu prüfende Luft mit einem genau abgemessenen lum Barytwasser von bekanntem (titrirtem) Gehalt in Berührung bringt. durch, dass sämmtliche Kohlensäure hierbei die Form von unlöslichem kohlenrem Baryum annimmt, erscheint der Baryumgehalt der (durch Absitzen des derschlags geklärten) Flüssigkeit um einen gewissen Betrag verringert. Durch

Neutralisation des Barytwassers mit einer titrirten Säure (§ 624) lässt sich der Betrag dieser Verminderung, folglich die Menge des mit Kohlensäure in Verbindung getretenen Baryums — und somit die Kohlensäure selbst leicht ermitteln.

Der Gehalt der Luft an Stickstoffverbindungen (Ammoniak, Salpetersäure etc.) und den sonstigen nebensächlicheren lässt sich bei der Geringfügigkeit aller dieser Beimischungen nur durch Untersuchung beträchtlicher Luftmassen quantitativ feststellen. Unter Anwendung eines hinlänglich grossen und nöthigenfalls wiederholt mit Wasser zu füllenden Aspirators leitet man auch hierbei die Luft durch ein System von Gefässen, welche für die betreffenden Substanzen geeignete Absorptionsmittel (z. B. Säuren für Zurückhaltung des Ammoniaks etc.) enthalten. Näher auf diese sehr subtilen Untersuchungen einzugehen, ist hier nicht der Ort.

(2.) Gruppe des Wasserstoffs.

1178. Die einzige in der anorganischen Natur reichlicher vertretene Wasserstoffverbindung ist das Wasser. Abgesehen von relativ kleineren Mengen Wasserdampf in der Atmosphäre (s. o.) findet man in der Natur sowohl flüssiges als festes Wasser (Eis) in sehr beträchtlicher Menge.

Flüssiges Wasser. Die natürlichen Gewässer repräsentiren, wie früher erwähnt, niemals ganz reines Wasser; sie enthalten vielmehr stets anderweitige Stoffe gelöst; übrigens nur selten in solcher Quantität, dass dadurch die Eigenschaften des Wassers an sich erheblich verdeckt würden. Ihrem wesentlichen Verhalten nach, sowie in Hinsicht auf einzelne Beimischungen sind die verschiedenen Abarten des natürlichen Wassers (Regen-, Quell-, Flusswasser etc.) schon früher besprochen worden (§ 146); speciellere Angaben über die Zusammensetzung mussten wir uns in Ermangelung genügender Kenntniss der einzelnen Stoffe damals versagen, wesshalb wir auf diesen Gegenstand jetzt zurückkommen.

Meteorwasser.

Das in Form von Regen, Nebel, Thau, auch Schnee u. s. w. aus der At-

[redacted]

sammtgehalt des Regenwassers an gelösten festen Substanzen pflegt zwischen 1 bis 5 Gew.-Th. pro 100000 Gew.-Th. Wasser zu betragen.) — Endlich findet man auch

d) Ungelöste Staubtheilchen und darunter nicht selten zahlreiche Keime lebender Organismen im Regenwasser vertheilt.

Das über Dächer etc. herabströmende Wasser ist begreiflich fast immer erheblich stärker verunreinigt, als das frei niederfallende, und durchgehends sind die ersten Antheile eines Regengusses, da sie die Hauptmenge von Staub u. s. w. schon niederreissen, weniger rein als die späteren.

Während die im Meteorwasser enthaltenen Stoffe (zumal die Stickstoffverbindungen) dem Pflanzenwachsthum sehr dienlich sind, gilt gleiches nicht für den Genuss als Trinkwasser. Durch Zersetzung der nie fehlenden organischen Substanzen nimmt derartiges Wasser leicht eine faulige Beschaffenheit an, und nächstdem entbehrt das Regenwasser wegen seiner Armuth an mineralischen Salzen (seiner allzugrossen „Weichheit") und seines geringen Gasgehaltes des erfrischenden Geschmacks, den wir beim Quell- und Brunnenwasser schätzen. Eben die mangelnde Härte macht aber das Regenwasser wiederum sehr geeignet zum Waschen und zu vielen anderen technischen Verwendungen.

Das Wasser der Quellen und Brunnen

stammt (mit ganz vereinzelten Ausnahmen) von Meteorwasser her, welches das lockere Erdreich durchdringend, schliesslich auf undurchlässige Bodenschichten stösst. Dieses in bald grösserer bald geringerer Tiefe anzutreffende, sogen. Grundwasser schafft sich theils selbst Auswege, indem es an tiefer gelegenen Orten in Form von Quellen zu Tage tritt, theils kann es durch Anlage von Brunnenschachten, Bohrlöchern etc. zur Ansammlung oder, bei hierfür günstiger Terraingestaltung, selbst zu kräftigem Emporsteigen (bei den sogen. artesischen Brunnen) gebracht werden.

Die Veränderungen, welche das eindringende Meteorwasser im Innern der Erde erleidet, sind theils bedingt durch Abgabe, hauptsächlich aber durch Aufnahme von Stoffen, und es ist daher die Beschaffenheit des Brunnen- und Quellwassers natürlich sehr abhängig von der Beschaffenheit des betreffenden Erdreichs. — *Ammoniak* wird durch die absorbirenden Kräfte des Bodens so vollkommen zurückgehalten, dass man solches im normalen Quellwasser nur ausnahmsweise und in minimaler Menge wiederfindet, und ähnliches gilt der Regel nach von den organischen Substanzen. *Salpetersäure* (in Form von Salzen) kommt, wenn schon oft nur in Spuren, wohl in jedem Quellwasser vor, da ihre Verbindungen der Bodenabsorption nicht unterliegen (§ 178). — Von besonderen Bedingungen, die zuweilen einen grösseren Gehalt an den genannten Stoffen herbeiführen, soll weiter unten die Rede sein.

Sehr wesentlich unterschieden von meteorischem ist das der Erde entquellende Wasser durch immer beträchtlich grösseren Reichthum an Mineralbestandtheilen und *Kohlensäure*. Indem die im Boden (durch Oxydation organischer Reste) entstehende Kohlensäure von dem Wasser aufgenommen wird, erhöht sie zugleich dessen Lösungsvermögen für zahlreiche Stoffe, die

in reinem Wasser nicht oder kaum merklich löslich sind. Nächst der beschaffenheit ist daher auch die Menge der mitwirkenden Kohlensäu erheblichstem Einfluss auf den gesammten Charakter des Wassers. Die besonderen Reichthums an festen Bestandtheilen ausdrücklich als „Mi wasser" bezeichneten sind in der grossen Mehrzahl zugleich stark säurehaltig.

Bei dem Wasser gewöhnlicher Quellen und Brunnen betr Gesammtgehalt an festen Bestandtheilen selten weniger als $^1/_{10000}$, mehr als $^1/_{1000}$ (äusserste Grenzen vielleicht $^1/_{50000}$ bis $^1/_{500}$). Ueber d wechselnden Mengenverhältnisse der einzelnen Bestandtheile (welche ganz vorwiegend in Form von Salzen zugegen sind) kann allgemeine ausgesagt werden. Nachstehende Zusammensetzung führt die nie oc ausnahmsweise fehlenden Bestandtheile in derjenigen Reihenfolge auf, (in absteigender Ordnung) ihrer Menge nach gewöhnlich rangiren: *)

Kalk, als *schwefelsaures* und *saures kohlensaures* Calcium, bald bald die andere Verbindungsform vorherrschend.

Magnesia, in der nämlichen Verbindungsart, oder auch wohl als magnesium.

Kali und *Natron*, die betr. Metalle zumeist an *Chlor* gebunden, do als Salze der Schwefelsäure und

Kieselsäure; diese auch öfter im freien Zustand. —

Eisen, als doppelt-kohlensaures, seltner schwefelsaures Oxydulsalz

Salpetersäure, in Form von Salzen der obigen Basen, finden sic sehr allgemein, aber im gewöhnlichen Quellwasser meist nur spärlich. — Salze der

Phosphorsäure lassen sich in vielen Fällen, jedoch keineswegs imm nie mehr als in Spuren nachweisen.

[redacted]

derselbe hinweist auf die Gegenwart anderweitiger Dinge von theils un-
:titlichen, theils notorisch gesundheitswidrigen Eigenschaften.

Mineralwasser

:ehen, wenn Wasser unter der Erde mit an sich leicht löslichen Stoffen 3. Kochsalz, Bittersalz) in Berührung kommt, oder wenn ein besonders :r Kohlensäuregehalt dasselbe befähigt, mehr als gewöhnlich auf die ›ralstoffe des Bodens zersetzend und auflösend einzuwirken. — Wie schon 16[b] kurz erläutert, unterscheidet man, je nach dem der Menge nach vor-enden oder sonst charakteristischen Bestandtheil, sehr verschiedene n: als Soolwasser, Bitterwasser, Säuerlinge u. a. m.

Abgesehen von den gewöhnlichen Bestandtheilen des Brunnenwassers ›ben), welche — in abweichendem Mengenverhältniss — auch den Mineral-sern fast ausnahmslos eigen sind, hat man in letzteren noch eine erheb-e Anzahl anderweitiger Stoffe nachzuweisen vermocht. So findet man in gen *Schwefelwasserstoff* oder Schwefelalkalien (Schwefelwässer), in eren *Jod-* und *Brom*verbindungen in ansehnlicher Menge. Auch *Lithium*, *idium*, *Cäsium*, *Baryum*, *Strontium*, *Aluminium*, *Mangan*, *Kupfer* und selbst *en* kommen, wenn schon meist in sehr geringfügigen Quantitäten, in Mineral-sern vor. — Quellen von mehr als gewöhnlich hoher Temperatur, welche eilen (so bei den Geysern auf Island) sogar den Siedepunkt des ssers erreicht, werden ohne Rücksicht auf den chemischen Gehalt Thermen ermalwasser) genannt.

Das Wasser der Bäche und Flüsse (auch Teiche, Binnenseen etc.) ıält im allgemeinen die Bestandtheile gewöhnlichen Quellwassers, doch ist Mengenverhältniss ein anderes, und die Summe der festen Bestandtheile st eine beträchtlich geringere. Es erklärt sich das theils durch Bei-chung meteorischen Wassers, das im ganzen verdünnend, doch zugleich ı Gehalt an gewissen Bestandtheilen, z. B. Ammoniak und Salpetersäure erhöhen vermag; sodann aber, und hauptsächlich durch Verlust an *lensäure*, der an der Luft bald eintritt und Abscheidung derjenigen Stoffe Folge hat, welche (wie zumal der kohlensaure Kalk) nur durch Ver-telung freier Kohlensäure in Lösung gehalten wurden. Das betreffende ısser ist daher mit seltnen Ausnahmen weicher, als das ursprüngliche ellwasser. Organische Substanzen finden sich dagegen oft reichlicher, da t abnehmender Härte das Lösungsvermögen für gewisse Humusbestand-ile etc. zunimmt. — Dass das Wasser der Flüsse etc. häufig durch darin ıwebende („suspendirte") Schlammtheilchen getrübt erscheint, ferner s örtliche Verhältnisse: Nachbarschaft grösserer Städte, Fabrikanlagen dergl. mancherlei zufällige Beimischungen veranlassen können und ıfig veranlassen, braucht kaum ausdrücklich erwähnt zu werden. — Wie sich mit dem

Meerwasser

·hält, ist schon § 146[d] im allgemeinen erörtert worden. Qualitativ sind ne Bestandtheile aller Orten sich gleich; das quantitative Verhältniss und nentlich auch die Gesammtconcentration unterliegt jedoch merklichen

Schwankungen, welche durch grössere oder geringere Entfernung vo wassereinflüssen, durch klimatische Verschiedenheiten u. s. w. bedin können. — Die Summe der festen Bestandtheile bewegt sich zwisch gefähr 2 bis 4,5 pCt. als äussersten Grenzen, wechselt also immerhin als bei jedem andern Wasser.

Ein Durchschnittsbild von der Zusammensetzung des Meerwasser sichtlich der wesentlichsten Bestandtheile mag eine Analyse von Was Nordsee gewähren, welche für 100 Gew. Th. ergab:

Chlornatrium	2,55
Bromnatrium	0,04
Chlormagnesium	0,46
Schwefelsaures Magnesium	0,07
Schwefelsaures Calcium	0,16
Schwefelsaures Kalium	0,15
Summe der festen Bestandtheile:	3,43 pCt.

Sonstige, aber meist nur in äusserst geringen Spuren vorhandene B theile des Meerwassers sind (ausser atmosphärischer Luft): *Kohlensäure*, *P säure*, *Kieselsäure*, *Borsäure*, **Jod**, *Fluor*, *Arsen*, *Ammoniak*, und von M *Lithium*, *Rubidium*, *Cäsium*, *Baryum*, *Strontium*, *Aluminium*, *Mangan*, *Kobalt*, *Zink*, *Blei*, *Kupfer*, *Silber* und *Gold*.

1179. Kehren wir zu dem im gewöhnlichen Leben zur Verfügung den Wasser (der Brunnen, Quellen, Flüsse etc.) zurück, so ist die desselben bekanntlich vorwiegend bedingt durch seinen Gehalt an salzen (in geringerem Grad auch durch die Magnesiasalze). Währ den Gebrauch als Trinkwasser eine mässige Härte erwünscht ist, ist meisten gewerblichen Zwecke ein irgendwie hartes Wasser weit geeignet (§ 147). — Uebelstände desselben machen sich hauptsächlich b [redacted]

m Speisewasser, bevor es in den Kessel gebracht wird, möglichst voll- ȝ zu entfernen. Dies geschieht bei den meisten Wassern am besten durch : von *Kalkmilch* und *Chlorbaryum*. Durch richtig bemessenen Zusatz von ilch lässt sich das saure kohlensaure Calcium in das neutrale Salz über- , das sich dann unlöslich abscheidet. Auch aus den Magnesiumsalzen, wenn in grösserer Menge vorhanden, fällt der stärker basische Kalk schwerlös- Magnesiumhydroxyd aus. Das Chlorbaryum bewirkt Umsetzung des etwa ıdenen Gypses in unlösliches schwefelsaures Baryum und Chlorcalcium, ıs, weil äusserst leicht löslich, keine Kesselsteinbildung mehr verursachen — In allen Fällen ist ein Ueberschuss der Fällungsmittel zu vermeiden, ıs Wasser durch Absitzenlassen der betreffenden Niederschläge vor der Ver- ng möglichst zu klären.

ie Ermittelung des Härtegrades, welche, wie aus obigem hervorgeht, von grosser Wichtigkeit ist, kann in der Weise geschehen, dass man den ıdenen Kalk (und nöthigenfalls auch die Magnesia) in passender Verbin- form fällt und nach hier nicht zu erörternden Regeln der Analyse dem Ge- nach bestimmt. — Weit bequemer für unsern Zweck dient eine Seifen- g, deren Gehalt ein für allemal so festgestellt (titrirt) ward, dass ein be- tes Volum gerade ausreicht, eine bestimmte (durch Versuche mit reinen msalzen zu ermittelnde) Kalkmenge in unlösliche, nicht schäumende ɜife überzuführen (§ 1010). Fügt man dem zu prüfenden Wasser so lange ɜser Seifenlösung hinzu, bis die Flüssigkeit beim Schütteln eben zu schäumen .gt, so erfährt man aus dem Verbrauche an Seifenlösung den Kalkgehalt tegrad") des Wassers durch einfachste Rechnung.

---

180. **Festes Wasser** nach seinen verschiedenen Gestaltungen (als Eis, e etc.), der Art des Krystallisirens und den sonst wichtigern Eigen- en ward gleichfalls schon früher besprochen (§ 138[b]). — Was die schen Nebenbestandtheile anlangt, so gilt für Schnee, Reif u. s. w. lgemeinen das nämliche, wie für die flüssigen Niederschläge der At- ıäre. Das bei theilweisem Ausfrieren klarer Gewässer sich bildende st zuweilen fast absolut rein, jedenfalls ärmer an fremden Substanzen ıs Wasser an sich, resp. der nicht gefrorene Antheil, da dieser die auf- en Bestandtheile nach Art einer Mutterlauge zurückhält. Innerhalb ge- : Grenzen gilt dies selbst für Meerwasser, dessen Salzgehalt (nach) durch Ausfrierenlassen von Eis concentrirt werden kann.

n mineralogischer Hinsicht bietet das feste Wasser hauptsächlich in ; Interesse, als es — in kalten Regionen — einen dauernden und zwar ꞉htlichen Antheil der Erdrinde ausmacht. Die nahe den Polen gelegenen nen und, unter jedwedem Himmelsstrich, die Gipfel der höchsten Ge- bleiben mit „ewigem Schnee" bedeckt. Die Polarmeere starren von ähnlichen Eisbergen. Zu den weitaus interessantesten Eisbildungen en indessen die Gletscher.

lletscher sind gleichsam „Eisströme", welche aus der eigentlichen Schnee- . des Gebirges herab, oft gewaltige Thäler ausfüllend, bis tief unterhalb renze des ewigen Schnees sich erstrecken und im hohen Norden selbst bis ʼiveau des Meeres hinabgehen. Man erklärt sich ihre Entstehung auf fol- Weise. Durch unvollkommene Schmelzung, verbunden mit Zusammen- des Schnees im Verlaufe der wärmern Jahreszeit bildet sich in gewissen

Höhenregionen (in der Schweiz etwa zwischen 2600—2800 m Höhe) der Firn: eine halb schnee-, halb eisartige Masse von Gestalt kleiner run Körner. Indem weiterhin dieser körnige Firnschnee am Tage theilweise sc und des Nachts wieder gefriert, sowie durch den enormen Druck der al rutschenden Massen findet eine immer innigere Vereinigung statt, welche i das compacte Gletschereis liefert. Da von oberwärts fortwährend Neubildung findet, so schiebt sich der ganze Gletscher immer weiter nach unten vor, bis i das Eis in Regionen gelangt, wo das Abschmelzen während des Sommer Zuwachs durch Nachschub das Gleichgewicht hält. Die untere Grenze der scher fällt häufig mit Regionen zusammen, woselbst noch Getreide gedeiht, südlichen Ländern kann man beobachten, dass Palmen unfern von „Eisstr wachsen. Die Fortbewegung der Gletscher ist in der That mit einem lang Fliessen zu vergleichen; der Aargletscher in der Schweiz legt beispielswe Laufe des Jahres gegen 80 m zurück.

Die Bewegung des Gletschereises ist zugleich von mächtigster Wirku das benachbarte Gestein. Kolossale Gesteinsmassen werden unter und nebe Gletscher losgerissen und mit in die Tiefe befördert. Dasselbe geschieh Blöcken und sonstigen Gesteinstrümmern, welche, von höher liegenden Ge wänden losgetrennt, zufällig auf die Oberfläche des Gletschers herabrolle von den Sonnenstrahlen erhitzt, sich in die Eismasse einschmelzen. Solcher weitergeschoben und schliesslich in Regionen gelangend, wo das Eis vollst schmilzt, werden die mitgeführten Gesteinsmassen allmählig blosgelegt. nachrückendes Eis zusammengedrängt, bilden sie am untern Ende und läng Seiten des Gletschers mächtige, wallartige Anhäufungen, die sogen. Mor

In Folge ungleichmässiger Fortschiebung entstehen in der Masse des vielfach gewaltige Risse und Klüfte: Gletscherspalten, die das Betreten der scher oft sehr gefährlich machen. Das Gletschereis selbst ist stellenweise durchsichtig und von grünblauer Farbe, oft aber auch durch beigemengte theilchen getrübt und gefärbt. Aus dem am Fusse der Gletscher durch Schme abfliessenden Wasser bilden sich ansehnliche Gebirgsbäche und Flüsse.

[redacted]

rsenikblüthe (AsO_3) ist natürliches *Arsentrioxyd* und findet sich ns nur spärlich als undeutlich krystallinischer Anflug von weisslicher und diamantartigem Glanz.

ealgar (AsS_2) oder „rothes Rauschgelb", „Rauschroth" ist die niederste flungsstufe des Arsens (§ 417), krystallisirt monoklin und erscheint er in derben Massen. Farbe lebhaft morgenroth; der (durch Reiben ärterem Material zu erzeugende) Strich erscheint gelb.

uripigment (AsS_3), auch „Operment", „Rauschgelb" ist natürliches *trisulfid* von citrongelber Farbe und fettartigem Glanz. — Beide Schwefeldungen kommen meist in Gesellschaft vor (am Harz u. a.), dienen als farbe und zu bengalischem Feuer.

lle Arsenmineralien geben beim Erhitzen vor dem Löthrohr starken Knobgeruch; die hier namhaft gemachten verflüchtigen sich dabei (wenn rein) und vollständig in weissen Dämpfen. Die schwefelhaltigen geben zugleich ue Flamme und den Geruch brennenden Schwefels.

---

ie **Antimon**-Minerale besitzen so viel Aehnlichkeit mit denen der schweren e, dass sie zweckmässiger daselbst abgehandelt werden.

(5) Gruppe des Kohlenstoffs.

183. Die verschiedenen Modificationen des Kohlenstoffs (§ 437) gelten ineralogisch verschiedene Arten:

iamant ist im regulären System krystallisirter, farbloser oder doch sichtiger Kohlenstoff. Häufiger vorkommende Formen sind u. a. Hexaaëder (Fig. 23 Taf. 4). Die natürlichen Metallflächen meist etwas rauh, g und mehr oder minder kugelig gekrümmt. Spec. Gew. 3 5—3,6. Ausnd hart (H. = 10), jedoch durch Hammer und Meissel ziemlich leicht ar. Werthvollster Edelstein von höchstem Glanze und Lichtbrechungsgen (daher lebhaftes Farbenspiel). An sich meistens farblos, seltener iedentlich gefärbt (roth, blau, gelb, mitunter auch schwarz). Findet vorzüglich im Sande der Flüsse und in dem durch Aufschwemmung ndenen Lande, am häufigsten in Ostindien und Brasilien. — Des fens der Diamanten als Schmucksteine, sonstiger Eigenschaften und Anngen ward bereits früher gedacht (§ 437 a).

er Werth der Diamanten wird nach einer besonderen Gewichtseinheit, dem t (= 0,205 g) berechnet und steigert sich mit zunehmender Grösse der Steine schnell (meist im quadratischen Verhältniss des ansteigenden Gewichts). rössten bis jetzt gefundenen Diamanten besitzen (geschliffen) ein Gewicht 200 Karat. Berühmt sind der aus Ostindien stammende, jetzt im englischen chatz befindliche „Kohinur" (d. h. Berg des Lichts), der französische ent" u. a. m.

raphit (Reissblei) ist undurchsichtiger Kohlenstoff von stahl- bis schwarzr Farbe, meist etwas Eisen enthaltend. Krystallform: hexagonale Tafeln, er dünne Schuppen und Blättchen. Spec. Gew. 1,8—2,4. Härte 1—1,5. anzufühlen und stark abfärbend. Findet sich in verschiedenartigem n eingewachsen, nicht sehr verbreitet, jedoch zuweilen in ansehnlicher , so zu Passau in Bayern, Borrowdale in England, vornehmlich aber eylon und in Sibirien. (Ueber sonstiges Verhalten, Anwendung etc. 37 b).

1184. Während über die Entstehung des Diamants und (natürlid Graphits kaum Vermuthungen vorliegen, leiten die folgenden, stets am auftretenden Arten ihren Ursprung bestimmt aus dem Pflanzenreich ab*)

Steinkohle (Schwarzkohle) bildet derbe Massen ohne deutliche Sp einer vegetabilischen Structur. Farbe sammet-, pech- oder grauschw Vollkommen undurchsichtig, mit fett- bis glasartigem Glanz. Härte 2—: spec. Gew. 1,2 — 1,5. Ueber chemischen Gehalt und fernerweite Eigenscha vergl. § 444 u. ff. — Nach dem äusseren Ansehen unterscheiden die Min logen folgende Abarten:

Cannelkohle, wachsglänzend pechschwarz; mit flachmuschligem Br

Glanzkohle, sammetschwarz mit zuweilen fast metallischem Glasgl Bruch muschlig.

Schieferkohle, sammet-pechschwarz, wachsglänzend; zeigt schief Absonderung (d. h. lässt sich, ähnlich wie gewöhnlicher Schiefer, in plat förmige Schichten zerlegen).

Grobkohle, graulich schwarz, wenig glänzend, mit dickschiefriger. sonderung (kann nur in gröbere Platten zerlegt werden).

Russkohle, matt eisenschwarz, abfärbend und leicht zerreiblich.

Nach dem Verhalten in der Hitze unterscheiden die Techniker Back-, Si und Sandkohlen (§ 445). Die mineralogischen Unterscheidungen stehen im gemeinen ganz ausser Beziehung hierzu; nur die Cannelkohle ist immer st backend und wird zur Gasbeleuchtung besonders geschätzt.

Steinkohle findet sich in oft sehr mächtigen Lagen (Flötzen) zwisc verschiedenen Gesteinsarten ausgebreitet. Steinkohlenreiche Gebiete wer bei in der Regel mulden- oder beckenförmiger Gestaltung Steinkohl becken genannt. In Deutschland trifft man die Steinkohlen hauptsächl in Westphalen, einigen Theilen der Rheinprovinz, in Schlesien und Sach Sehr viel werden in Belgien, am meisten in England gewonnen.

Anthracit (Kohlenblende) unterscheidet sich von gewöhnlicher Steink

[redacted]

),8 — 1,5. Ist leichter entzündlich als Steinkohle, brennt mit ziemlich amme und unangenehm brenzlichem Geruch. Verhalten und chemische mensetzung weisen bestimmt darauf hin, dass die Braunkohlen jüngeren ıngs sind als die Steinkohlen (§ 444 u. ff.). — Als Abarten lassen sich :heiden:

echkohle oder Gagat. Nähert sich schon einigermassen der Stein- ist gewöhnlich ganz schwarz, dicht, von muschligem Bruch und fett- rachsartigem Glanz. Die festeren Stücke eignen sich zur Herstellung nöpfen und Schmucksachen (doch wird sehr oft schwarzes Glas für ausgegeben).

emeine Braunkohle. Hat gewöhnlich dunkelbraune Farbe, schwachen muschligen Bruch und schiefrige Absonderung.

:hieferkohle. Wie vorige, spaltet jedoch in dünnere und etwas mere Blätter.

olzige Braunkohle (Lignit, bituminöses Holz) hat deutliche Holz- ır mit oft noch erkennbaren Jahresringen.

:aunkohlen sind zumal durch das norddeutsche Tiefland verbreitet; ende Lager u. a. in Böhmen, Schlesien, Sachsen, Thüringen, Hessen, ıreussen. Man benutzt sie nicht blos als Heizmaterial, sondern auch ewinnung von flüchtigen Kohlenwasserstoffen (Mineralöl, Paraffin etc., ı49; 950).

er Torf lässt seinen vegetabilischen Ursprung meist noch so deutlich en, dass man ihn kaum als ein eigentliches Mineral ansehen kann. naher Beziehung zu Stein- und Braunkohle mag er jedoch hier ein- ; werden. Ueber Entstehungsweise und durchschnittliche Elementar- nensetzung vergl. §§ 444; 445. Die Torfbildung beruht, wie früher angedeutet, auf der (einer sehr langsamen Verkohlung vergleichbaren) lerung, welche gewisse Pflanzen erleiden, wenn sie bei Gegenwart von asser und wenig Luft der Verwesung („Vermoderung") anheim fallen. den sich dann eigenthümliche sogen. Humussubstanzen, welche in ıschaft mit weniger stark veränderten (z. B. noch cellulosehaltigen) ınresten die Masse des Torfes ausmachen. — Torfbildende Pflanzen sind ächlich die Torfmoose (Sphagnum); sodann saure Gräser, Binsen etc.; kleine Bäume und Sträucher, welche regelmässig oder zufällig .mpfigem Boden sich ansiedeln. Da die den Torf ergebende Art der :ung allmählig und andauernd fortschreitet, so ist die Beschaffenheit Materials begreiflich sehr wechselnd. Nach dem äusseren Ansehen, nsistenz u. s. w. unterscheidet man gewöhnlich:

echtorf, eine schwarzbraune oder schwarze, erdartige oder dichte, :h schwere und spröde Masse mit nur wenig erkennbaren Pflanzen-

ımpf- oder Baggertorf, eine nasse, schlammige Torfmasse von r, oft schwarzer Farbe und mit vielen feinfaserigen Pflanzenresten ıgt. In dem

asentorf oder faserigen Torf überwiegen letztere derart, dass sie ɪartiges Gewebe darstellen, welches stärker veränderte, formlose Torf- einschliesst.

Diese verschiedenen Vorkommnisse bedingen verschiedene Arten der Gewinnung und Verarbeitung, demzufolge man „Stichtorf", „Baggertorf", „Streichtorf", „Presstorf" etc. unterscheidet. — Der Torf gibt ein gutes (freilich in der Regel stark aschehaltiges) Brennmaterial, dient zur Bereitung von Leuchtgas, Mineralölen, Paraffin, und kann vermöge seiner porösen, stark absorbirenden Beschaffenheit auch zur Geruchloshaltung von Aborten, als Streu für Viehställe und — für humusarme Bodenarten — als Bodenmeliorationsmittel gebraucht werden.

1185. Der Humus, auf den etwas näher einzugehen, hier sich Veranlassung bietet, ist weder ein Mineral, noch eine bestimmt zu charakterisirende chemische Substanz, sondern ein in stets weiter schreitender Zersetzung begriffenes Produkt unvollkommener Verwesung von Thier- und Pflanzenstoffen (§ 444). Von einer constanten Zusammensetzung des Humus kann daher durchaus nicht die Rede sein; er ist ein wechselndes Gemenge zahlreicher und nur theilweise chemisch genauer erforschter sogen. Humussubstanzen, von denen sich nur im allgemeinen aussagen lässt, dass sie sehr kohlenstoffreich und dunkel (braun oder schwärzlich) gefärbt sind.

Aehnlich wie in den Torfmooren, nur nicht in so ausgiebiger Weise, bildet sich Humus allenthalben, wo irgend welche Reste organischer Gebilde langsam verwesen. Reiner, d. h. mit mineralischen Stoffen wenig oder gar nicht vermischter Humus tritt begreiflich nur unter besonderen und im ganzen nicht häufigen Bedingungen auf. Als ein derartiges Produkt kann die sogen. Baumerde gelten, welche sich bekanntlich in hohlen Bäumen, Astlöchern, Baumstümpfen etc. durch allmählige Zersetzung des Holzes erzeugt und eine schwärzliche erdige Masse darstellt. — In der Regel findet die Humuserzeugung unter Verhältnissen statt, wo mineralisch-erdige Stoffe sich beimischen, oder, noch gewöhnlicher, in dem Produkt entschieden vorwalten müssen: nämlich ober- oder innerhalb des Erdbodens. In unsern Waldungen (und weit mehr in den tropischen Urwäldern) erzeugt sich durch abfallendes und am [redacted]

(„schwerer") Boden durch Humusbeimischung aufgelockert, so dass er dem Eindringen der Pflanzenwurzel weniger Widerstand leistet, das Wasser besser aufsaugt und der Luft freie Circulation gestattet.

2. Die stark hygroskopischen Eigenschaften des Humus bewirken, dass humusreicher Boden das eingedrungene Wasser nicht so leicht durch Verdunstung wieder verliert, mithin nicht so vollständig austrocknet.
3. Der (theils durch chemische Bindung, theils vermöge physikalischer Kräfte) gelöste Substanzen kräftig an sich ziehende Humus trägt wesentlich zu dem Absorptionsvermögen des Bodens mit bei, und verhindert, dass wichtige Pflanzennährstoffe durch Regen etc. ausgewaschen werden. (§ 46, Anmerk. 3.)
4. Der Humus begünstigt die Erwärmung des Bodens, weil er vermöge seiner dunkeln Farbe die Sonnenstrahlen sehr vollständig verschluckt (und in Wärme umsetzt).

b) Wegen seiner leichten Oxydirbarkeit bewirkt der im Boden sich stetig weiter zersetzende Humus:

5. ebenfalls Erhöhung der Wärme (§ 126);
6. eine reichliche Erzeugung von *Kohlensäure*, die sowohl unmittelbar zur Ernährung der Pflanzen mit beiträgt (§ 1152[a]), als auch gewisse andere, zumal mineralische Pflanzennährstoffe den Pflanzen zugänglicher macht. (Sie verstärkt das Lösungsvermögen des Wassers, beschleunigt die Verwitterung von Bodenbestandtheilen etc. — vergl. S. 689, sowie §§ 591; 664).
7. Der nie fehlende *Stickstoff*gehalt des Humus wirkt, indem er allmählig die Form von Ammoniak- und salpetersauren Salzen annimmt, förderlich auf das Wachsthum der Pflanzen (§ 1152[a]).

Uebrigens muss ausdrücklich betont werden, dass Humus zwar dem Pflanzenwachsthum sehr dienlich, aber durchaus keine unumgänglich nothwendige Bedingung dafür ist. Die früher verbreitete Ansicht, wonach der Humus als solcher zu der Ernährung der Pflanzen direct und wesentlich beitragen, ja dieselbe — durch Lieferung der organischen Substanz — fast ausschliesslich bewirken sollte, ist längst widerlegt und zwar durch folgende Erwägungen und Thatsachen:

1. Die Annahme, Humus sei unerlässlich für das Pflanzenwachsthum, ist schon an und für sich widersinnig, weil der Humus als ein Restprodukt pflanzlichen Daseins unmöglich früher existirt haben kann, als die erstmalige Vegetation.
2. Der Kohlenstoffgehalt der humusreichsten Böden würde, wie leicht zu berechnen, nicht entfernt ausreichen, um die enorme Ansammlung von Kohlenstoffverbindungen in den darauf wachsenden Pflanzen zu decken. Gesetzt aber, dies sei der Fall, so müsste der Humus aus dem Boden wesentlich rascher verschwinden als wirklich geschieht.
3. Directe Versuche haben denn auch gelehrt, dass (wenigstens von allen Culturpflanzen) unzersetzte Humussubstanzen höchstens in Spuren und ohne nachweisliche Förderung des Wachsthums aufgenommen werden.
4. Man kann in absolut humusfreiem (ausgeglühtem oder durch künstliche Mischung bereitetem) Boden Pflanzen zu normaler, ja üppiger Entwicklung bringen, wofern nur die sonstigen Wachsthumsbedingungen erfüllt sind. — Eben nun derartige Versuche haben zugleich mit Sicherheit dargethan, dass zu den unerlässlichen Wachsthumsbedingungen *Kohlensäure* gehört, und dass diese allein vollständig genügt, den (höheren) Pflanzen den zur Erzeugung ihrer organischen Substanz erforderlichen Kohlenstoff zu liefern (§ 1152).

1187. Die näheren Bestandtheile des Humus sind, wie schon gesagt, **chemisch erst wenig** erforscht. Einzelne Humussubstanzen scheinen in ihrer Zu-

sammensetzung den Kohlehydraten (die ja auch das hauptsächlichste Material ihre Bildung hergeben) noch ziemlich nahe zu stehen. Einige sind indiffere andere besitzen den Charakter von schwachen **Säuren**. Ihre Löslichkeit ist s verschieden: einige lösen sich schon in Wasser, andere nur in alkalischen Flüs keiten. Im allgemeinen nehmen sie mit grosser Begierde *Ammoniak* auf, wodu der nie fehlende Stickstoffgehalt wenigstens theilweise bedingt wird.

Die meisten natürlichen Humusgebilde (z. B. der **Torf** — ähnlich a Braun- und Steinkohlen) enthalten jedoch einen grossen Theil ihres Stickst augenscheinlich in anderer und zwar so **fester** Bindung, dass er beispielswe durch Erwärmen mit Kalilauge nicht als Ammoniak ausgetrieben werden ka Da dieser in einer noch gänzlich unbekannten Weise gebundene Stickstoff l fortschreitender Verwesung der betreffenden Substanzen ebenfalls nur sehr langs in Ammoniak resp. Salpetersäure übergeht, so erklärt es sich, dass Düngung mit Torf etc., so nutzbringend sie auch oft sein können, doch niemals in d Masse wirksam sind, wie man nach dem oft sehr ansehnlichen Stickstoffgehal voraussetzen sollte.

Durch Anwendung verschiedenartiger Lösungsmittel hat man die natürlich sowie auch gewisse künstlich zu erzeugende (s. w. u.) Humusprodukte in i näheren Bestandtheile zu zerlegen gesucht. Die Kenntniss der so erhaltenen Sto lässt noch so viel zu wünschen, dass wir hier kaum mehr als die Namen a führen können.

Unter den schon in reinem **Wasser löslichen** Humusantheilen hat n drei schwache Säuren nachgewiesen, nämlich die *Quellsäure* (Krensäure) $C_{12} H_{12}$ die *Quellsatzsäure* (Apokrensäure) $C_{24} H_{12} O_{12}$ und die *Geïnsäure* (Acker- oder T säure) $C_{20} H_{12} O_7$.

In Wasser fast oder ganz unlöslich, dagegen in **Alkalien auflöslich** *Ulminsäure* und *Huminsäure*.

An sich indifferente, in **Wasser** wie **Alkalien unlösliche** Humussubsta sind das *Ulmin* und *Humin*. (Bei längerem Kochen mit Alkalien werden sie lösl indem sie alsdann in Ulmin- und Huminsäure übergehen.)

Quellsäure und Quellsatzsäure führen ihre Namen wegen nicht seltenen [redacted]

(6) Gruppe des Siliciums.

1188. Hierher wären die verschiedenen Formen der natürlichen **Kieselerde** 513) zu rechnen. Um nicht mineralogisch sehr ähnliches unnöthigerweise zu nnen, werden wir dieselben erst bei den kieselsauren Salzen betrachten (s. Klasse r „Silicatminerale").

(7) Gruppe des Bor.

1189. Das einzige hier in Betracht kommende Mineral ist die natürliche **rsäure** (Sassolin), bezüglich deren auf früher gesagtes verwiesen sein mag 534 u. ff.).

II. Klasse: Minerale der leichten Metalle.

Hierher die natürlichen Verbindungen der leichten Metalle, soweit sie nicht icate sind.

(8) Gruppe der Alkalien und des Ammoniaks.

a) Chloride:

1190. Kochsalz, Steinsalz ist natürliches *Chlornatrium* NaCl. — Krystallirt regulär und zwar fast immer in Würfeln von oft beträchtlicher Grösse nd sehr vollkommener Spaltbarkeit. Häufiger findet sich das Kochsalz in lattenförmigen Massen von krystallinischem Gefüge. Bruch muschlig; Härte 2; pecif. Gew. 2,2 — 2,3. Im reinen Zustand ganz farblos und durchsichtig der durchscheinend; durch kleine Mengen fremder Substanzen zuweilen auch lau, grün oder braunroth gefärbt. Ueber Löslichkeit, chemisches Verhalten nd die allgemeinere Art der Verbreitung vergl. § 597 u. ff.

Festes Steinsalz bildet oft mächtige Lager, meistens ziemlich tief in der rde und wechselnd mit Gyps, Anhydrit oder Thon. Zuweilen tritt es als elsart zu Tage, so bei Cordona in Spanien in Gestalt eines stattlichen Berges on gletscherartigem Ansehn. Berühmte unterirdische Steinsalzlager mit ergmännischem Betrieb sind namentlich die zu Wieliczka in Galizien und t Stassfurt (Provinz Sachsen). Zumal an dem letztgenannten Orte ist das gentliche Steinsalzlager überdeckt von Kalium- und Magnesium- reichen lzen und Salzgemischen: den sogen. „Abraumsalzen" (§§ 598; 688 u. ff.). uren von Kochsalz finden sich allenthalben im Boden; zuweilen ist derlbe so reich daran, dass das Salz krystallinisch auswittert und dann oft trächtliche Strecken wie mit Reif überdeckt (Salzsteppen in Mittelasien, damerika und Theilen von Afrika).

Sylvin, natürliches *Chlorkalium* KCl, stimmt in Krystallform und den isten physikalischen Eigenschaften mit dem vorigen nahe überein, ist jedoch was leichter (sp. Gew. = 1,9 — 2), und findet sich häufiger gefärbt als nz farblos. Gibt Flammenfärbung und sonstige Reactionen der Kalisalze, d ist dadurch von Kochsalz leicht unterscheidbar (§§ 588; 618). — Vorrnmen: meist in Begleitung von Kochsalz, aber weit spärlicher; hauptchlich zu Stassfurt unter den sogen. Abraumsalzen; auch als Sublimat er Auswitterung im Krater mancher Vulkane. — Dient zur Fabrikation n Kalisalzen, z. Th. auch zur Düngung, (Uebrigens vergl. § 565).

Salmiak, natürliches *Chlorammonium* NH_4Cl, findet sich nur in geringer Menge, meist in der Nähe vulkanischer Krater; zuweilen in Braunkohlenlagern, zumal wenn dieselben in Brand geriethen. Ueber Eigenschaften etc. vergl. § 633.

b) Nitrate:

Kalisalpeter, *salpetersaures Kalium* NO_3K bildet sich im Boden sehr allgemein durch Verwesung (§ 575), und gelangt unter günstigen Bedingungen durch Auswitterung an die Oberfläche. Ansehnlichere Mengen dieses Salpeters finden sich fast nur in Ostindien. Der natürliche Kalisalpeter bildet undeutlich krystallinische, nadel- oder haarförmige, körnige mehlige etc. Absonderungen; künstlich lassen sich leicht grosse rhombische Säulen erhalten.

Natronsalpeter, Chilisalpeter ist bereits § 611 eingehend besprochen. Findet sich hauptsächlich in Peru und Chili; zuweilen in gut ausgebildeten Rhomboëdern, meistens aber in derben Massen. Sp. Gew. 2,1 — 2,3; Härte 1,5 — 2. Leicht spaltbar nach der Richtung der Rhomboëderflächen. Farblos, weiss, oder häufiger durch verunreinigende Beimengungen grau bis rothbräunlich gefärbt. Höchst wichtig für Technik und Landwirthschaft.

c) Sulfate:

Kalisulfat SO_4K_2 findet sich bisweilen in vulkanischen Gegenden, mit Form und Eigenschaften wie § 574 erwähnt.

Thenardit heisst das als Mineral ziemlich seltene wasserfreie *schwefelsaure Natrium* (SO_4Na_2).

Glaubersalz = $SO_4Na_2 + 10H_2O$ kommt gleichfalls als Mineral vor, aber meist nur als undeutlich krystallinische Auswitterung. Beide hauptsächlich in der Umgebung von Steinsalzlagern und überhaupt in Gesellschaft mit Steinsalz. In chemischer Hinsicht vergl. § 609.

Mascagnin ist der mineralogische Name für *schwefelsaures Ammonium* $SO_4(NH_4)_2$, findet sich hauptsächlich in vulkanischen Gegenden (§ 636).

d) Carbonate:

Soda oder Natron = $CO_3Na_2 + 10H_2O$. Das natürliche *kohlensaure Natrium* bildet gewöhnlich nur krystallinische Beschläge; so auf vulkanischen

[redacted]

los, öfter durch Spuren fremder Substanzen grün, gelb oder violett rbt, nicht selten in mehreren Farben gleichzeitig spielend (daher iorescenz"). Ist in Wasser und verdünnten Säuren unlöslich; vor dem rohr leicht schmelzbar; leicht kenntlich an seinem chemischen Verhalten, m das Mineral, mit concentrirter Schwefelsäure übergossen, Glas ätzende rwasserstoffdämpfe entwickelt. — Der Flussspath kommt häufig, aber als in sehr grossen Massen vor, und bildet keine besondere Gebirgsart; dorte u. a. am Harz und in Sachsen. — Flussstein und Flusserde derbe, resp. erdige und gewöhnlich weniger reine Abarten des Flussspaths.

Carnallit ist im reinen Zustand *Chlormagnesium-Chlorkalium* $MgCl_2$, KCl H_2O (§ 688), enthält aber gewöhnlich auch etwas Kochsalz, Chlorcalcium Eisenoxyd, welch letzteres ihm eine röthliche Färbung ertheilt. Findet seltner in rhombischen Krystallen, häufiger in derben krystallinischen sen, welche Glasglanz besitzen und an der Luft zerfliessen. Tritt meist Begleitung von Steinsalz auf, so namentlich zu Stassfurt, woselbst das eral auf Kalisalze verarbeitet wird.

Tachhydrit = *Chlormagnesium-Chlorcalcium* $CaCl_2,2MgCl_2 + 12H_2O$ et sich gleichfalls unter den Abraumsalzen des Stassfurter Lagers, ist immer derb krystallinisch, wachsglänzend und im höchsten Grade zer-sslich.

b) Nitrate:

Kalksalpeter (Mauersalpeter, Mauerfrass) = *salpetersaures Calcium* $)_2Ca + 2H_2O$. Dieses ebenfalls sehr zerfliessliche Salz erscheint nur bei kner Witterung in Form krystallinischer Efflorescenzen. Sonstiges über häufig, aber nie massenhaft auftretende Verbindung vergl. § 659.

Magnesiumsalpeter ist in seinen Eigenschaften dem vorigen sehr ähnlich bildet sich unter analogen Verhältnissen bei Gegenwart dolomitischer Gesteine.

c) Sulfate:

1192. Gyps = wasserhaltiges *schwefelsaures Calcium* $SO_4Ca + 2H_2O$. es sehr verbreitete und unter sehr verschiedenen Formen auftretende eral hat das spec. Gew. 2,2 — 2,4, die Härte 1,5 — 2 und ist etwas ch in Wasser. Ueber das Verhalten in der Hitze und anderweitige Eigen-aften s. § 658. — Die hauptsächlichsten Abarten sind:

Gypsspath. Er bildet theils regelmässig entwickelte, farblose Krystalle monoklinen Systems (meist Combinationen der Fig. 74, Taf. 13 abge-eten oder ähnlicher Art; nicht selten auch schwalbenschwanzförmige linge wie Fig. 94, Taf. 16); theils grössere plattenförmige Massen von llelblättrigem Gefüge, die sich schon mit dem Messer in sehr dünne, oft kommen durchsichtige Blätter spalten lassen („Frauenglas", „Marienglas"). Fasergyps bildet dickere oder dünnere Lagen von faserigem Gefüge und nem Seidenglanz.

Körniger Gyps oder Alabaster hat körnig krystallinisches Gefüge, gewöhnlich rein weiss, durchscheinend und wird zu Kunstgegenständen rbeitet.

Dichter Gyps hat keine erkennbar krystallinische Structur, ist un-hsichtig weiss, oder häufiger durch fremde Beimengungen graulich, gelb-

lich, röthlich, oft auch gefleckt und geadert. Diese bei weitem gewöhnlichste Varietät bildet als selbstständige Gesteinsmasse oft ganze Berge und Bergzüge. — Oefter vorkommende Gemenge mit kohlensaurem Kalk oder Thon werden Kalkgyps und Thongyps (auch Gypsmergel) genannt. — Erdiger Gyps findet sich in Klüften und Höhlen der Gypsberge, sowie als Bestandtheil sehr vieler Bodenarten. — Ueber die Bedeutung des Gyps in landwirthschaftlicher Hinsicht vergl. § 675.

Anhydrit = wasserfreies *schwefelsaures Calcium* SO_4Ca (§ 658) ist weniger verbreitet als Gyps, und findet sich meist in Gesellschaft von Steinsalz, zuweilen (rhombisch) krystallisirt, häufiger in derben Massen. Sp. Gew. 2,8 — 3; Härte 3 — 3,5. Farblos, weiss oder bläulich.

Glauberit heisst ein natürliches Doppelsalz von schwefelsaurem Calcium und Natrium (SO_4Ca, SO_4Na_2), welches zuweilen das Steinsalz begleitet und durch Wasser, unter Abscheidung von Gyps, zersetzt wird. Krystallisirt monoklin.

Bittersalz = wasserhaltiges *schwefelsaures Magnesium* $SO_4Mg + 7H_2O$ findet sich vorzüglich im Meerwasser und in gewissen Mineralquellen (Bitterwassern) gelöst, sparsamer als krystallinischer Ueberzug in der Umgebung von Bittersalzquellen, sowie in Steinsalz- und Gypslagern; auch aus magnesiumhaltigem Gestein mitunter auswitternd. Ueber Eigenschaften, Verwendung etc. s. § 689.

Kieserit = *schwefelsaures Magnesium* mit 1 Mol. Krystallwasser $SO_4Mg + H_2O$) kommt in Form derber Massen im Stassfurter Salzlager vor, geht an feuchter Luft allmählig in Bittersalz über, und wird auf solches verarbeitet. — Lösliche Doppelverbindungen von schwefelsaurem Magnesium, schwefelsaurem Kalium u. a. Salzen finden sich, mit ziemlich wechselnder Zusammensetzung, unter den Namen **Schönit, Kaïnit** und **Polyhalit** gleichfalls meist derbe zu Stassfurt und werden auf Kali verarbeitet (§ 689).

Schwerspath oder Baryt = *schwefelsaures Baryum* (§ 680) verdankt seinen Namen dem (vergleichsweise mit ähnlich aussehenden Mineralen) sehr hohen spec. Gew. von 4,3 — 4,6. Härte 3 — 3,5. Krystalle rhombisch, meist

ger derb vor und zwar hauptsächlich in England. Dient zuweilen als ngift und wie der Schwerspath zur Darstellung von Baryumverbindungen.

ltrontianit = *kohlensaures Strontium* (§ 683), äusserlich dem vorigen ähnlich, gibt vor dem Löthrohr etc. die Reactionen der Strontiumsalze lient zur Darstellung von solchen. Ziemlich selten, hauptsächlich in :land.

larytocalcit ist eine seltene Doppelverbindung von kohlensaurem Baryum alcium (CO_3Ba, CO_3Ca).

ırragonit ist der mineralogische Name des rhombisch krystallisirenden *sauren Calciums* (§ 653 u. ff.). Die Krystalle sind denen von Witherit trontianit sehr ähnlich, haben die Härte 3—4, das spec. Gew. 2,9—3, nden sich hauptsächlich in Blasenräumen des Basalts und anderer Ge-. Krystallinische Varietäten sind der faserige Arragonit und der bader Erbsenstein. — Weit verbreiteter und namentlich massenhafter sich die andre Modification des durch Dimorphismus ausgezeichneten nsauren Calciums, nämlich

lalcit oder Kalkspath. Die Härte desselben geht nicht über 3; das Gew. beträgt nur 2,6—2,8; die Krystalle sind hexagonal, der Regel Rhomboëder (§ 73). Von den sehr zahlreichen Varietäten sind einige früher erwähnt worden (§ 654); es gehören dahin hauptsächlich:

:rystallisirter Calcit oder eigentlicher Kalkspath. Er hat die ebene Krystallform, spaltet ausnehmend leicht und regelmässig nach 'lächen des Rhomboëders und ist zuweilen vollkommen farblos und rklar. In vorzüglichster Schönheit findet sich derartiger (wegen seiner lten Lichtbrechung „Doppelspath" genannter) Kalkspath auf Island. oder minder durchscheinend weisse Krystalle finden sich auch in chland nicht selten, meist eingeschlossen in Hohlräumen irgend welcher ne.

'aseriger Kalk ist das Material der in Höhlen der Kalkgebirge entıden Tropfsteingebilde (Stalaktiten).

:örniger Kalk oder weisser Marmor hat ein an Hutzucker erinnernrystallinisches Gefüge, ist aber zuweilen auch so feinkörnig, dass er lem dichten Kalk nähert. Besonders geschätzt für Statuen ist der arrara in Italien und Paros in Griechenland.

'ichter Kalkstein. Derselbe lässt keine deutlich krystallinische ur mehr erkennen, bildet oft mächtige Kalksteingebirge und entıst immer fremdartige Beimischungen. Durch kleine Mengen färbender (von *Eisen*, *Mangan* etc.) gefleckter oder geaderter Kalkstein von fester affenheit wird bunter Marmor genannt und bekanntlich vielfach veret. Der schwarze Marmor verdankt seine Farbe darin enthaltener Auch ein Gehalt an Asphalt gibt oft sehr dunkle Färbung und verıt beim Reiben einen unangenehmen Geruch (Bituminöser Kalk, kalk). — Ueber thonhaltigen Kalkstein oder Mergel siehe bei „Thon".

ogenstein oder Oolith nennt man eine eigenthümliche Kalksteinit, bestehend aus rundlichen Körnern von Mohnkorn- bis Erbsengrösse, ırch ein thoniges oder kalkiges Bindemittel zusammengehalten werden.

Kalktuff (Tuffstein, Travertin) ist ein poröser, oft von zahlreichen Röhren durchzogener, als Absatz von Quellen und Bächen sich bildender Kalkstein.

Erdiger Kalkstein oder Kreide ist matt, sehr weich, erdig abfärbend und besteht oft fast gänzlich aus Resten mikroskopischer Thiere und Pflanzen. Bildet zuweilen beträchtliche Gebirgsmassen (Kreidefelsen auf Rügen, an der englischen Küste, in der Champagne etc.) und findet bekannte Anwendung. — Eine noch losere Varietät wird „Bergmilch" genannt.

Magnesit (Talkspath, Magnesitspath) ist normales *kohlensaures Magnesium* (§ 690), oft zugleich kohlensaures Eisen- und Manganoxydul enthaltend. Findet sich in Rhomboëdern krystallisirt, oder öfter in dichten derben Massen; bald farblos, bald mehr oder minder gefärbt. Härte 4—4,5; spec. Gew. 2,9—3,1. Löst sich in Säuren langsamer als andere Carbonate, übrigens auch in Schwefelsäure vollständig auf und dient zur Bereitung von Bittersalz. Vorkommen: selten in grösserer Menge, meist als Begleiter magnesiahaltiger Gesteine. — Hydromagnesit ist ein basisches Magnesiumcarbonat von der Zusammensetzung MgH_2O_2, $3CO_3Mg + H_2O$. — Weit verbreiteter ist der

Dolomit oder Bitterkalk, der im reinsten Zustand, als rhomboëdrisch krystallisirter Bitterspath, eine Doppelverbindung von *kohlensaurem Magnesium* und *Calcium* nach der Formel CO_3Mg, CO_3Ca vorstellt. Sehr häufig ist jedoch, zumal bei den derben Varietäten, der Calciumgehalt vorwaltend, oder es findet sich auch ein Theil des Magnesiums durch *Eisen*, *Mangan* u. a. Metalle ersetzt, wo das Mineral dann gelb oder bräunlich gefärbt erscheint („Braunspath"). Härte 3,5—4; spec. Gew. 2,8—3. — Der derbe Bitterkalk (oft speciell Dolomit genannt) bildet zuweilen sehr beträchtliche Gebirgsmassen, zumal in den Alpen. Ist derselbe, was häufig der Fall, mit gewöhnlichem Kalkstein vermengt, so spricht man von „dolomitischem Kalkstein". — Fester Dolomit gibt gleich dem Kalkstein ein gutes Baumaterial.

beigemischt enthält und alsdann mit Säuren aufbraust, bisher vielfach ɪehen worden. In neuerer Zeit hat man in verschiedenen Gegenden schlands, wie in fast allen europäischen Ländern stellenweise beträcht- Lager von diesem werthvollen Material entdeckt und dieselben berg- ıisch ausgebeutet. — Die Phosphorite sind äusserst wichtige Düngstoffe, en jedoch, da sie sich selbst in feingemahlenem Zustand im Boden nur sam lösen, zweckmässig zuvor mittelst Schwefelsäure „aufgeschlossen". er sind unsere einheimischen Phosphorite, und zumal die an der Lahn ɪenhaft vorkommenden, zur Herstellung von Superphosphaten nicht be- ers geeignet, da ihr verhältnissmässig hoher *Eisen*gehalt ein baldiges lerunlöslichwerden („Zurückgehen") der aufgeschlossenen Phosphorsäure rsacht (§ 666 u. ff.). — Der Gehalt roher Phosphorite an Phosphorsäure $)_5$) pflegt zwischen 20—40 pCt. zu betragen. — Die sogenannten

Osteolithe sind z. Th. wohl nichts anderes als verwitterte Phosphorite; ls rühren sie aber unzweifelhaft von im Laufe der Zeit veränderten h. ihrer organischen Substanz beraubten und bezüglich der Structur mehr : weniger umgewandelten) Knochen her (§ 663).

Koprolithe (s. ebendaselbst) nennt man die an phosphorsaurem Kalk ähnlich sehr reichen, übrigens nach Zusammensetzung und äusserem An- n sehr wechselnden versteinerten Excremente vorweltlicher Fleisch- ser. Sie bilden meist steinharte Massen und dienen gemahlen oder auf- hlossen als Düngmittel. — Endlich kann auch der

Guano (s. ebendaselbst) hierher gerechnet werden, wenigstens in den- gen seiner Varietäten, welche in Folge lösender und zersetzender Einflüsse nahezu rein mineralische Beschaffenheit angenommen haben. Baker-, vis-, Mejillones-Guano und einige ähnliche Sorten sind so arm an nischer Substanz und enthalten so überwiegend phosphorsauren Kalk, man sie in dieser Hinsicht den Phosphoriten an die Seite stellen kann. werden wie jene zum Zweck der Düngung am besten zuvor auf Super- phate verarbeitet. — Der Peruguano dagegen verräth schon durch den ıch seine ganz abweichende Beschaffenheit. Er besteht aus Vogelexcre- ten, welche zwar nach Form und Zusammensetzung schon erhebliche nderungen, jedoch noch keinen erheblichen Substanzverlust erlitten haben, t wie die oben genannten durch Wasser ausgelaugt wurden, und daher . noch reichlich *Stickstoff*verbindungen enthalten. Der gegenwärtig nach pa importirte (von Steinen befreite und feingemahlene Peruguano) enthält hschnittlich:

	pCt.	pCt.
Verbrennliche und flüchtige Theile . .	50	
darin *Stickstoff*		7
Aschenbestandtheile	40	
darin *Phosphorsäure* (P_2O_5)		14
„ *Kali* (K_2O)		2,5
Wasser	10	
	100	

Der Stickstoff ist hauptsächlich in Form von Ammoniaksalzen anorganischer und organischer Säuren (als *Chlorammonium*, *phosphorsaures*, *kohlensaures*, *oxalsaures*, *harnsaures Ammoniak*) zugegen, in kleinerer Menge als *Guanin* und *Xanthin* (§ 1028). Die Phosphorsäure findet sich darin als *phosphorsaures Calcium* und theilweise als *phosphorsaures Ammonium-Magnesium*. — *Kali* (auch Natron) pflegt als *schwefelsaures* Salz und als Chlormetall vorhanden zu sein. Endlich enthält der Guano stets kleine (zuweilen auch grössere) Mengen von **Thon** und **Sand** beigemischt. — Der Peruguano wirkt schon in rohem Zustand als ein höchst kräftiges Düngmittel, wird aber neuerdings ebenfalls (durch Behandlung mit Schwefelsäure) oft aufgeschlossen, theils um die Phosphorsäure noch leichter löslich zu machen, theils um einer Verflüchtigung von kohlensaurem Ammoniak vorzubeugen, endlich auch der gleichmässigeren Beschaffenheit wegen. — Der rohe Peruguano enthält in seiner gelbbraunen, lehmartigen Grundmasse gewöhnlich einzelne Knollen von festerer Consistenz, und zeigt zuweilen schön ausgebildete Krystalle von Ammoniaksalzen.

(10) Gruppe der eigentlichen Erden.

a) Oxyde und Hydroxyde.

1196. Korund = *Aluminiumoxyd* Al_2O_3 (§ 697) krystallisirt hexagonal, oft rhomboëdrisch, hat das spec. Gew. 3,9—4 und nächst dem Diamant die bedeutendste Härte (= 9). Die durchsichtigen und schön gefärbten Varietäten (edler Korund) sind kostbare Edelsteine: blauer Korund heisst **Saphir**, der rothe **Rubin**; beide zuweilen in Deutschland, hauptsächlich jedoch in Ostindien, und zwar im aufgeschwemmten Land und im Sande der Flüsse. **Gemeiner Korund** ist der Name des trüb krystallisirten, **Smirgel** der des derben Minerals. Letzterer, u. a. in Sachsen und in vorzüglichster Güte auf Naxos, dient als wichtiges Schleif- und Polirmittel.

Diaspor, Hydrargillit und **Bauxit** sind natürliche Hydroxyde des Aluminiums (§ 698). Erstere beide finden sich nur sparsam. Der zumal in Frankreich [redacted]

r. 2,9. Das gleich den vorigen in Wasser unlösliche Mineral findet sich ptsächlich in Grönland; dient zur Gewinnung von Flusssäure, Soda und allischem Natrium.

d) Sulfate.

Haarsalz oder Federalaun ist wasserhaltig krystallisirtes *schwefelres Aluminium* $(SO_4)_3Al_2 + 18H_2O$, in Wasser leicht löslich, und findet h zumeist in Gesellschaft mit Eisenvitriol oder Bittersalz in braunkohlentigem Thonschiefer (sog. Alaunschiefer). Der Name rührt von der eigentmlichen Form der krystallinischen Anflüge*). — Unter ähnlichen Verltnissen finden sich

Aluminit = *drittel-schwefelsaures Aluminium* (§ 704) und

Alaun = *schwefelsaures Kalium-Aluminium* (§ 706). Der Alaun (dessen ttehung durch Rösten der Alaunschiefer wesentlich befördert wird, § 708[a]) itzt die bekannte octaëdrische Krystallform, die Härte 2—2,5 und das c. Gew. 1.75—2. Er findet sich auch in vulkanischen Gegenden und entlt oft einen Theil des Kaliums durch Natrium oder Ammonium, einen eil des Aluminiums durch Eisen oder Mangan ersetzt (§ 711).

Alunit oder Alaunstein ist der Name eines natürlich vorkommenden sischen, in Wasser unlöslichen Alauns (§§ 707, 708[b]), welcher meist feinnig derbe Massen, seltener Rhomboëder bildet, die Härte 3,5—4,5, das c. Gew. 2,6—2,8 und weisse, gelbliche oder röthliche Farbe besitzt. Das eral dient zur Gewinnung des sogen. römischen Alauns.

e) Phosphate.

Abgesehen von einigen sehr seltenen (*Yttrium*, *Cerium* etc. enthaltenden) eralen, handelt es sich hier nur um phosphorsaure Salze des Aluminiums, und r gehören dahin: der farblose oder wenig gefärbte **Wawellit** = AlO_3H_3, $PO_4Al + 5H_2O$; der fast wie Lasurstein schöne blaue, meist zugleich Magnesium l Eisenoxydul enthaltende **Lasulith**, und der schon § 712 seiner Zusammenung nach erwähnte **Kalaït**. Letzterer, durch schön hellblaue Farbe ausgeinet, heisst auch (orientalischer) Türkis, hat die Härte 6, das spec. Gew. —2,8 und dient als geschätzter Schmuckstein. Zahntürkis nennt man künste Nachahmungen des echten, welche aus durch Kupfer gefärbten fossilen Thiersen hergestellt werden und weit geringere Härte besitzen.

III. Klasse: Silicatminerale.

(11) Gruppe der Kieselerde.

(Vergl. § 1188.)

1197. Quarz ist wasserfreies *Siliciumdioxyd* (Kieselsäureanhydrid, § 513) krystallisirten oder krystallinischen Zustand. Er ist farblos. weiss, oder h kleine Mengen fremder Beimischungen verschiedentlich gefärbt, hat das . Gew. 2,3—2,8, die Härte 7, muschligen Bruch und gibt am Stahl lebe Funken. Quarzstücke, im Dunkeln an einander gerieben, phosphores-

*) Unpassenderweise geht auch der Asbest (s. d.) im Handel oft unter dem ten „Federalaun".

ciren sehr deutlich. Das Mineral ist in Wasser und Säuren, mit Aus der Flusssäure (§ 292), völlig unlöslich, vor dem Löthrohr unschmelzba gegen mit Soda oder Pottasche ziemlich leicht zu durchsichtigem Gl schmelzen. Durch Kalilauge wird selbst sehr fein gepulverter Quarz wesentlich angegriffen (Unterschied von Opal etc.). — Die Krystalle ge dem hexagonalen System an, und bilden fast immer Säulen mit pyram Zuspitzung (vergl. §§ 72, 74, sowie die Fig. 92, 93 auf Taf. 16). Me sind mehrere oder viele Krystalle einseitig mit einander verwachsen sehr schönen Krystalldrusen. — Man unterscheidet zahlreiche Abarte Quarz, von denen am wichtigsten:

Bergkrystall. Er bildet wasserhelle Krystalle von angegebener und zuweilen sehr beträchtlicher Grösse. Zumal am St. Gotthard un Madagascar findet man in Höhlungen der Gebirge (sogen. Krystallkeller ausserordentlich schöne, bis mehrere Fuss lange Säulen. Die reinsten werden zu Schmuck verarbeitet, desgl. zu optischen und sonstigen kalischen Werkzeugen, beispielsweise zur Herstellung sehr genauer und änderlicher Gewichtstücke und Maasstäbe. Auch die feinsten Glas werden mit Hülfe von Bergkrystall hergestellt (§ 859). — Weing gefärbter Bergkrystall heisst Citrin, bräunlicher Rauchtopas.

Amethyst, ein durch Mangangehalt mehr oder minder lebhaft gefärbter Quarz, findet sich gewöhnlich in drusig verwachsenen Kr gruppen, meistens in Blasenräumen des Porphyrs und anderer Gestein dient als schöner und wohlfeiler Schmuckstein.

Gemeiner Quarz findet sich nur ausnahmsweise krystallisi niemals ganz durchsichtig, sondern nur mehr oder minder durchsch weiss, oder verschiedenartig gefärbt. Gewöhnlich bildet er derb krystall Massen, theils von beträchtlicher Ausdehnung (Quarzfels), theils trit vereinzelten Stücken (sogen. Geschieben), oder in Form kleiner Körn

[redacted]

thümliche Holzstructur, und scheint dieser sogen. Holzstein dadurch entstanden, dass wirkliches Holz durch eindringende Kieselsäure im Laufe der Zeit versteinert wurde.

Kieselschiefer bildet dickschiefrige Stücke von muschligem Bruch und ist durch verschiedenartige Beimengungen undurchsichtig und dunkel gefärbt. Häufig ist er durch innige Einmischung kohliger Theile ganz schwarz. Er gibt einen guten Wetzstein, sowie den bekannten Probirstein der Gold- und Silberarbeiter.

Jaspis pflegt in derben Massen oder kugeligen Knollen von muschligem Bruch aufzutreten. Er ist ein durch grösseren Gehalt an Thon und Eisenoxyd undurchsichtiger Quarz von mattem Ansehen und mannigfaltiger Färbung. Häufig erscheint er gefleckt, geadert oder bandartig gestreift und heisst dann „Band"- oder „Achatjaspis".

1199. Die folgenden, ebenfalls dichten und niemals deutlich krystallinischen Abarten unterscheiden sich von dem eigentlichen Quarz durch eine Beimischung von amorpher Kieselerde. Sie werden daher beim Kochen mit Kalilauge theilweise zersetzt und gelöst, und bilden den Uebergang zu den Varietäten des vollkommen amorphen „Opal" (s. u.); man kann sie als innige Gemenge von Quarz und Opal auffassen:

Chalcedon bildet kugelige, trauben- oder nierenförmige Massen von flachmuschligem Bruch, der Härte 6.5 — 7 und dem spec. Gew. 2,3 — 2,7. Er ist undurchsichtig, von sehr verschiedener Färbung und führt danach verschiedene Namen.

Der (durch Eisen) fleisch- oder blutroth gefärbte heisst Carneol, der (durch Nickel) grüne: Chrysopras. Grüngefärbter mit rother Punktirung heisst Heliotrop. Ist der Chalcedon schwarz und weiss gestreift, so nennt man ihn Onyx; Sardonyx, wenn rothe mit weissen Lagen abwechseln.

Achat nennt man mannigfaltige und gewöhnlich schön bunt gefärbte Gemenge verschiedener Quarzarten, wobei in der Regel Chalcedon, Jaspis und Amethyst vorherrschen. Je nach durch die Art der Vermischung bedingter Zeichnung spricht man von „Wolken"-, „Band"-, „Punkt"-, „Festungsachat" u. s. w. — Chalcedon und Achat dienen zu Schmuckgegenständen, zu Reibschalen für harte Substanzen, zu Polirsteinen, als Unterlage für die Schneiden an feinen chemischen Wagen etc. Ein Hauptplatz für die Achatindustrie ist Oberstein bei Kreuznach, woselbst sowohl die an Ort und Stelle vorkommenden, als auch von auswärts bezogene Steine verarbeitet werden.

Feuerstein (Flint) findet sich in grösseren unregelmässigen Massen, meistens im Kreidegebirge und zwar hauptsächlich in Frankreich. Er besitzt die bekannte grauweisse Farbe, ist wachsglänzend, etwas durchscheinend und enthält häufig versteinerte Thierreste. Beim Zerschlagen spaltet er leicht zu scharfkantigen Stücken, welche früher häufiger als jetzt für Feuerzeuge und Schiessgewehre Anwendung fanden.

Tridymit heisst ein ziemlich verbreitetes, aber nur sparsam vorkommendes Mineral, welches ebenfalls aus Siliciumdioxyd besteht, hexagonal — aber meistens in kleinen Tafeln — krystallisirt und, im Gegensatz zu dem Quarz, von heisser

Kalilauge leicht aufgelöst wird. Findet sich meist nur in kleinen Partike mal in trachytischen Gesteinen, beispielsweise im Siebengebirge.

1200. Opal ist Siliciumdioxyd von durchaus amorpher Beschaff mehr oder weniger Wasser enthaltend und wahrscheinlich durch Austr ursprünglich gelöster Kieselsäure entstanden (§ 516). Die Härte beträ 5,5 — 6,5, das spec. Gew. 1,9 — 2,3. Das gepulverte Mineral ist in h Kalilauge vollständig löslich, gibt beim Erhitzen Wasserdampf aus, w man es leicht vom Quarz unterscheidet. — Nach dem äussern Ansehe hauptsächlich nach der durch verschiedene Beimengungen verursachten F unterscheidet man mehrere Varietäten, von denen einige ein eigenthüm Farbenspiel zeigen („opalisiren").

Edler Opal ist bläulich- oder gelblichweiss durchscheinend, glänzend, spielt in besonders lebhaften Farben (roth, blau, grün, gelb u. findet sich vorzüglich in Ungarn und gilt als sehr werthvoller Schmuc

Gemeiner Opal und Halbopal finden sich gleich dem vorig knollenförmigen Massen, sind bald milchweiss, bald dunkler gefärbt und nur schwaches Farbenspiel.

Hyalith oder Glasopal ist meistens ganz farblos und durchsichtig, wie Glas oder Gummi, ohne in Farben zu spielen.

Hydrophan oder Weltauge nennt man einen wasserfreien Opal, an sich matt und undurchsichtig, erst beim Befeuchten mit Wasser durchsc und farbenspielend wird. Ausgetrocknet nimmt er sein ursprüngliches A wieder an.

Kieselsinter (Kieseltuff) setzt sich aus dem kieselsäurereichen einiger heissen Quellen ab (vorzüglich an den sogen. Geysern auf Islan bildet verschiedenartig gestaltete, oft zellig oder porös beschaffene Ueb von weisslicher, gelblicher oder röthlicher Farbe, schwachem Glanz u vollkommener Durchsichtigkeit. Oft findet man Pflanzenreste damit zogen.

[redacted]

(12) Gruppe der Feldspathe.

1202. Die Feldspathe sind theils monoklin, theils triklin krystallisirende)elsilicate von *kieselsaurem Aluminium* mit *kieselsaurem Kalium, Natrium Calcium* (seltner Magnesium). Sehr gewöhnlich sind dabei mehrere der genannten Metalle gleichzeitig zugegen, indem sie sich innerhalb ge- ır Grenzen unter einander vertreten. *) Ebenso findet man, ohne dass Krystallform sich ändert, oft einen Theil des Aluminiums durch *Eisen* zt (vergl. auch § 714). Manche der hierher gehörigen Minerale endlich en als Verbindungen mehrerer Feldspathe unter einander aufgefasst en. — Dünne Splitter der Feldspathe lassen sich vor dem Löthrohre ıelzen. — Die wichtigsten Repräsentanten sind:

Orthoklas, auch „Feldspath" schlechtweg oder — wegen des vor- enden Kaliumgehalts — **Kalifeldspath** genannt. Einfachster Formel- lruck: Si_3O_8AlK, wobei jedoch häufig ein Theil des Kaliums durch rium oder Calcium ersetzt ist. Krystallisirt in meist säulenförmigen binationen des monoklinen Systems, nicht selten in Zwillingsformen. Gew. 2,5—2,6; Härte = 6; sehr vollkommene Spaltbarkeit. Besondere Ab- n des Orthoklas sind

Adular oder edler Feldspath (Eisspath), von starkem Glanz und oft kommner Durchsichtigkeit. In granitischen Gesteinen der Alpen, zumal St. Gotthard. Schmuckstein.

Sanidin oder glasiger Feldspath ist ebenfalls farblos und durch- tig, dabei von zahlreichen Rissen durchsetzt, weil wahrscheinlich auf em Wege entstanden. Findet sich in mehreren erweislich vulkanischen einen, besonders schön in den Trachyten des Siebengebirges. — Am igsten ist der

Gemeine Feldspath, welcher in undurchsichtig weissen, gelblichen röthlichen Krystallen auftritt, oder mehr noch in derben krystallinischen en, in welchem Fall er Feldstein oder Felsit genannt wird. — Der ine Feldspath ist einer der gewöhnlichsten Gemengtheile sehr verbreiteter ırten, z. B. des Granit, Gneiss, Syenit, Porphyr. Seine verhältnissmässig t erfolgende Verwitterung ist die vorzüglichste Ursache der Bildung des ns und der Verbreitung des Kalis im Boden (§ 585).

Albit oder Natronfeldspath entspricht in seiner Zusammensetzung dem en, nur dass das Natrium gegen Kalium stark vorherrscht. Härte und Gew. wie bei Orthoklas. Der Albit krystallisirt triklin und zwar ıtens in Zwillingsformen, kommt auch derb vor und findet sich sowohl ich, wie auch als Gemengtheil mehrerer Gesteine. Selten farblos, ge- lich weiss mit einem Stich ins Grünliche oder Gelbliche.

Anorthit oder Kalkfeldspath = $Si_2O_8Al_2Ca$ (wobei häufig ein Theil Calciums durch Magnesium oder Alkalimetalle vertreten) findet sich triklin

*) Man hat sich dies dadurch zu deuten, dass unbeschadet des Gesammt- kters des Minerals einzelne Kaliumatome durch Natriumatome, oder auch je ome eines dieser einwerthigen Metalle durch ein 2 werthiges Calciumatom etc. zt sein können.

krystallisirt, öfter derb krystallinisch und tritt insbesondere als Gemength einiger sogen. augitischen Gesteine (in Doleriten, Trachyten und Laven) au Vorherrschend farblos, auch weiss oder graulich.

Im Gegensatz zu den vorstehend beschriebenen, sogen. „Grundfeld spathen" sind als „Mischfeldspathe" zu bezeichnen die Minerale:

Oligoklas und **Labrador**. Beide lassen sich als aus Natron- plus Kal feldspath bestehend ansehen, und zwar herrscht im Oligoklas der Natron im Labrador der Kalkfeldspath vor. Beide krystallisiren triklin und sin den vorerwähnten in vieler Hinsicht sehr ähnlich, kommen auch öfter ge meinsam mit jenen als Gemengtheile von Gesteinen vor. Sie besitzen mei nur geringe Durchsichtigkeit; einige Varietäten des Labrador zeigen ge schliffen ein sehr schönes Farbenspiel. — Seltnere Feldspathe sind di lithiumhaltigen Minerale Spodumen und Petalit (oder Castor), letzter vorzüglich auf Elba.

Den eigentlichen Feldspathen nahe stehende Minerale sind:

Nephelin = $Si_2O_8Al_2Na_2$ (Natrium meist theilweise durch Kalium, selten durch Calcium oder Magnesium ersetzt) und

Leucit = $Si_4O_{12}Al_2K_2$ (oft auch etwas Natrium und Calcium enthaltend) Beide sind in der Regel weisslich oder doch hell gefärbt, besitzen eine der de Feldspathe nahe kommende Härte und finden sich, meist als Gemengtheile vul kanischer Gesteine, sowohl körnig-krystallinisch, als auch in separat ausgebildete Krystallen. Die des Nephelins sind hexagonal, der Leucit bildet oft sehr schö ausgebildete reguläre Ikositetraëder („Leucitoëder", § 60[6]).

1203. Wahrscheinlich durch Schmelzung von Feldspathen oder feld spathreichem Gestein entstanden sind die folgenden, ihrer glasig-amorphe oder schlackig-porösen Beschaffenheit halber auch wohl „Hyalolithe" ge nannten Minerale:

Obsidian (Bouteillenstein, Lavaglas). Amorphe, bald dichte, bald glasig

ındige Gesteinsarten. Ihre Zusammensetzung ist, ähnlich wie bei den ldspathen, in Folge der Vertretbarkeit gewisser Bestandtheile eine sehr chselnde, so dass sich nur schwierig bestimmte Formeln aufstellen lassen. rherrschende Bestandtheile sind im allgemeinen *kieselsaures Aluminium* und *lcium*. Der bekannteste Repräsentant dieser Gruppe ist der

Granat, welcher in Formen des regulären Systems und zwar meistens Rhombenzwölfflächnern („Granatoëdern", § 59[3]) krystallisirt. Er besitzt ıschligen Bruch, unvollkommene Spaltbarkeit, die Härte 6,5—7,5 und das ec. Gew. 3,5—4,2. Meist undurchsichtig und von sehr wechselnder Farbe. s Mineral findet sich theils als wesentlicher, theils als zufälliger Gemengil verschiedner Felsarten, besonders häufig im Glimmerschiefer. — Nach n Vorwalten gewisser Bestandtheile unterscheidet man „Kalk-Thongranat", alk-Thongranat", „Kalk-Eisengranat", „Eisen-Thongranat", „Mangan-Thonınat" u. a. m. (vergl. § 714[2]). — Nach vorwiegend äusseren Eigenthümhkeiten gelten als besondere Varietäten:

Weisser Granat, fast farblos oder weiss, weil gar kein oder nur wenig sen enthaltend.

Grüner Granat oder Grossular von stachelbeergrüner Färbung.

Edler Granat oder Almandin, welcher blut- bis braunrothe Färbung sitzt, zuweilen vollkommen durchsichtig ist und als Schmuckstein benutzt rd. Dasselbe gilt von dem ähnlich gefärbten

Pyrop oder böhmischen Granat, dem ein Gehalt an Chrom eigen ist. u häufigsten ist der

Gemeine Granat von brauner, gelblicher oder grünlicher Farbe, der ıuptsache nach ein Kalkeisengranat.

1205. Nächst den eigentlichen Granaten sind hierher zu rechnen:

Turmalin oder Schörl, von sehr complicirter und wechselnder Zusamnsetzung. (Ausser den oben namhaft gemachten Bestandtheilen enthält öfter auch Borsäure, Lithium u. a.) Er krystallisirt in ziemlich verckelten, jedoch vorherrschend säulenförmig gestalteten Combinationen des xagonalen Systems, kommt aber auch faserig und derb vor. Als häufiger, nn auch nicht eigentlich wesentlicher Gemengtheil von Felsarten findet sich u. a. im Granit, Gneiss und Glimmerschiefer. Härte 7—7,5, spec. w. 2,9—3,2. Durchsichtigkeit und Farbe sehr wechselnd, am häufigsten er schwarz, braun oder grün. Die durchsichtigen Varietäten benutzt man i Polarisationsversuchen. Die bemerkenswertheste Eigenthümlichkeit der ırmalinkrystalle ist, dass sie durch Erwärmen stark elektrisch werden und ar an einem Ende positiv, am andern negativ.

Staurolith, nach Härte u. spec. Gew. sowie der sehr schwankenden Zummensetzung den Granaten nahe kommend, ist meistens von braunrother rbe, krystallisirt in anscheinend hexagonalen, thatsächlich aber rhombischen ulen und bildet häufig Durchkreuzungszwillinge (§ 75). Er findet sich uptsächlich im Glimmer- und Thonschiefer.

Von seltneren Mineralen sind zu erwähnen: **Wernerit, Axinit, Idokras, pidot** u. a. m.

(14) Gruppe der Glimmer.

1206. Die Mineralien dieser Gruppe verdanken ihren Namen dem thümlich schimmernden Glanz ihrer meist dünnblättrigen Krystallg Diese gehören theils dem hexagonalen, theils dem monoklinen Syst spalten sehr vorherrschend nach einer Richtung, und zwar so ausne leicht, dass sich ohne Mühe papierdünne Blätter bei oft beträchtlicher Fl ausdehnung herstellen lassen. Die Blätter sind biegsam elastisch, geringe Härte (nicht über 3) und das spec. Gew. 2—3. In d schwierig durch Formeln ausdrückbaren Zusammensetzung herrscht ***saures Aluminium*** vor, verbunden mit kieselsauren Alkalien (haupts ***Kali*** und ***Lithion***) oder alkalischen Erden (vorwiegend ***Magnesia***). - wichtigsten Arten sind:

Kaliglimmer (gemeiner Glimmer). Er ist, wie der Name besagt wiegend reich an Kali und als wesentlicher Gemengtheil verschiedene arten ausnehmend verbreitet, z. B. im Granit, Gneiss, Glimmerschiefe er sehr schwierig verwittert, so lassen sich — nöthigenfalls mit der — kleine Blättchen dieser Glimmerart noch in fast allen Bodenarten weisen. Hin und wieder, zumal in Sibirien, trifft man ihn in so g und durchsichtigen Tafeln, dass Fensterscheiben, Lampencylinder etc. hergestellt werden können (Frauen- oder Marienglas*). — Der wenig breitete

Lithionglimmer oder Lepidolith ist durch ansehnlichen Geh *Lithium* bemerkenswerth und gewöhnlich von pfirsichblüthrother Farbe (

Magnesia- oder Talkglimmer enthält an Stelle der Alkalien vorw *Magnesium*, dazu stets *Eisen* und öfter auch Chlor, Fluor und Ti kleinerer Menge. Er ist meist dunkel gefärbt und findet sich als G theil des Gneiss, Porphyr, Trachyt, Basalt u. s. w. — Eine besondere. [redacted]

ide oder Glas (Spanische oder Schneiderkreide). Eine durch Schneiden und rehen leicht zu bearbeitende Varietät führt den Namen Topfstein. — ich der

Speckstein ist wohl nur eine dichte Abart des Talks, von der Härte -1,5 und dem spec. Gew. 2,6—2,8. Er ist ebenfalls fettig anzufühlen und ird zu mancherlei Gegenständen, wie Gasbrennern u. a. verarbeitet. — Den rigen nahe verwandt ist der bekannte

Meerschaum, ebenfalls ein Silicat des Magnesiums (§ 520), von feinig milder Beschaffenheit, der Härte 2—2,5 und 0,8—1 spec. Gew. Das inge Gewicht erklärt sich durch bedeutende Porosität, derzufolge der Meerhaum Flüssigkeiten begierig aufsaugt und stark an der Zunge haftet. ndet sich am schönsten in Kleinasien und dient bekanntlich zu Rauchnsilien. (Die beliebte Erscheinung des „Anrauchens" zeigt sich bei reinem erschaum wenig oder gar nicht; man pflegt ihn, um dies zu erreichen, in achs oder Fett zu sieden.)

Der Serpentin, ein stark eisenhaltiges Magnesiumsilicat, bildet dichte, nige oder faserige Massen von muschligem Bruch, der Härte 3—4, dem ec. Gew. 2,5—2,7 und schwachem, fettähnlichem Glanz. Farbe dunkel- bis warzgrün oder auch bräunlich, oft gefleckt und geadert; gewöhnlich ganz durchsichtig. Der Serpentin bildet stellenweise beträchtliche Felsmassen rpentinfels). Dient zur Herstellung von Reibschalen, Leuchtern, Tischtten etc. und, da er durch Schwefelsäure ziemlich leicht zersetzt wird, h wohl zur Darstellung von Bittersalz (§ 689).

(16) Gruppe des Augits.

1208. Die betreffenden Minerale enthalten ebenfalls vorwiegend *kieselres Magnesium*, sind aber zugleich oft reich an *Calcium* und *Eisen*(-oxydul), ch welch' letzteres sie ihre meist dunkle Färbung erhalten. Sie haben eutende Härte und ansehnliches spec. Gew. und sind etwas leichter schmelz- als die vorigen.

Augit (Pyroxen) krystallisirt monoklin, gewöhnlich in kurzen, dicken len mit zahlreichen Combinationsflächen. Härte 5—6, spec. Gew. 3—3,5. ist undurchsichtig glasglänzend, selten farblos, gewöhnlich grün, braun er schwarz. Einfachste Formel: SiO_3Mg, wobei jedoch sehr gewöhnlich Theil des Magnesiums durch Calcium oder Eisen(-oxydul) ersetzt ist. weilen tritt auch Thonerde, seltner Eisenoxyd in die Zusammensetzung mit . Thonerdehaltig ist namentlich der gemeine Augit, welcher sowohl r sich als Felsart, wie auch als wesentlicher Gemengtheil einiger sehr verbreiteten Gesteine, so des Melaphyrs, Dolerits und Basalts vorkommt. — Anderartige Augitvarietäten sind Diopsid, Hypersthen, Diallag, Bronzit etc.

Hornblende (Amphibol). Das dem Augit ziemlich ähnliche Mineral ystallisirt ebenfalls in Säulen des monoklinen Systems, jedoch in charakterisch unterschiedenen Combinationen und namentlich mit anderen Winkelhältnissen. Die Spaltbarkeit ist vollkommner als beim Augit. Härte, spec. w., Glanz und Farbe ähnlich wie bei dem vorigen. Die sehr wechselnde

Zusammensetzung im allgemeinen der des Augits entsprechend, doch der Gehalt an Thonerde gewöhnlich mehr in den Vordergrund, und es sich öfter auch einige pCt. Kali und Natron. — Als besondere Abartei zu erwähnen:

Gemeine oder basaltische Hornblende, meist kurze, ansch regelmässig sechsseitige Krystalle bildend, oder dichte Massen von hoi lichem Ansehn, ist gewöhnlich dunkelgrün, schwarzbraun oder schwar findet sich theils als besonderes Gestein (Hornblendefels), theils als w licher Gemengtheil des Syenits, Diorits u. a. Felsarten.

Strahlstein (Aktinolith) und Tremolit (Grammatit) krystallisi sehr langen und dünnen, oft strahlig zusammengehäuften Säulen von hellgrünlicher Farbe und grösserer Durchsichtigkeit.

Asbest bildet aus sehr feinen und langen, biegsamen Nadeln zusa gefügte faserige Massen von wachs- bis seidenähnlichem Glanz und licher, grünlicher oder bräunlicher Farbe. Vorzugsweise langfaseriger, Asbest führt den Namen Amianth oder Bergflachs, lässt sich zu (brennlichen) Gespinnsten verweben und dient häufig zum Filtriren von S und sonst bei chemischen Arbeiten. Eine wie Haarfilz aussehende heisst Bergkork, eine holzartig faserige Bergholz.

(17) Gruppe der edlen Silicate.

1209. Hierher eine Reihe von meist sehr harten und glänzenden Mine deren viele ihres schönen Ansehns halber als Edelsteine geschätzt wer

Topas, eine Doppelverbindung von *Aluminiumsilicat* mit *Kieselfl minium* (wahrscheinlich Al_2SiFl_{10}, $5SiO_3Al_2$), krystallisirt in rhomb Säulen von gewöhnlich weingelber Farbe; seltener findet man rothe. oder ganz farblose Topase. Härte = 8; spec. Gew. 3,5. Findet sich in Gesellschaft von Quarz, und bildet mit diesem und Turmalin gemeng

[redacted]

Olivin (Chrysolith) = *kieselsaures Magnesium* SiO_4Mg_2 mit grösserem oder geringerem Eisengehalt. Bildet gewöhnlich kurze rhombische Säulen in olivengrünlicher Farbe, der Härte 6—7, spec. Gew. 3,4 und findet sich häufig eingesprengt in Basalt. — Aus reinem oder nahezu reinem Aluminiumsilicat SiO_5Al_2 in krystallisirtem Zustand bestehen die Minerale

Disthen, **Andalusit** und **Chiastolith**, sämmtlich von vorherrschend säulenförmiger Ausbildung und meist röthlicher oder grünlicher Färbung. Härte 5—7; spec. Gew. 3—3,5. Der monoklin krystallisirende Disthen hat die Eigenthümlichkeit, beim Erwärmen mit bläulichem Licht zu leuchten. Der Chiastolith (vielleicht nur eine Varietät des Andalusits) krystallisirt gleich diesem in rhombischen Säulen und verdankt seinen Namen einer durch eigenthümliche Krystallverwachsung bedingten Zeichnung des Querschnitts, welche an den griechischen Buchstaben „Chi" (χ) erinnert. — Endlich mag an dieser Stelle aufgeführt werden der in seiner Constitution noch sehr räthselhafte

Lasurstein (Lapis lazuli), ein im regulären System, jedoch selten in deutlichen Formen krystallisirendes, vielmehr meist feinkörnig derbes Mineral von prächtig blauer („lasurblauer") Färbung, glas- bis fettartigem Glanz bei geringer Durchsichtigkeit. Härte 5,5; spec. Gew. 2,4. Das hauptsächlich in Sibirien und China vertretene Mineral dient zu Schmucksachen, und man bereitete früher daraus das Ultramarin. (Vergl. § 720.)

(18) Gruppe des Thons.

1210. Die Thone bestehen ihrer chemischen Zusammensetzung nach wesentlich aus wasserhaltigem *Aluminiumsilicat*. Sie gehen, wie schon § 716 erörtert, aus der Verwitterung von Doppelsilicaten des Aluminiums uud zwar vorzüglich der Feldspathe hervor. Dieser Entstehungsweise gemäss treten die Thone niemals krystallisirt auf, sondern, je nachdem die (höchstens mikroskopisch-krystallinischen) Theilchen des freigewordenen Aluminiumsilicats mehr oder weniger innig zusammenhaften, in bald locker erdigen, bald derben, bis steinharten Massen. Im nassen Zustand sind die Thone schmierig und mehr oder minder formbar (plastisch). Trocken angehaucht geben sie einen schwachen, aber sehr charakteristischen Geruch („Thongeruch"). Je nach dem Grad der Verwitterung, oder nach der Menge zufällig sich beimischender fremder Substanzen (Sand etc.) muss die Zusammensetzung wie das äussere Verhalten der Thone begreiflich sehr wechseln, derart dass bestimmte mineralogische Species nur schwer sich aufstellen lassen.

Kaolin (Porzellanerde) ist ein reines oder fast reines Aluminiumsilicat von der Zusammensetzung $Si_2O_7Al_2 + 2H_2O$ (§ 716). Dieser reinste und wesentlich ganz oder nahezu eisenfreie Thon bildet weisse oder schwach gelblich gefärbte erdige Massen, ist sehr weich, mild anzufühlen und leicht zerreiblich. Härte = 1; spec. Gew. 2,2. In feuchtem Zustand ausnehmend plastisch, gibt Kaolin das werthvolle Material für die Bereitung der feinsten Thonwaaren: des Porzellans (§ 861). — Kaolin entsteht hauptsächlich durch Zersetzung des Orthoklas und Oligoklas (§ 1202) und findet sich demnach an Orten, wo diese Minerale einschliessende Felsarten (Granit, Gneiss,

Syenit u. s. w.) der Verwitterung unterliegen. Grössere Ablagerunger übrigens nicht häufig und finden sich u. a. in Sachsen und Thüringei Passau, Karlsbad, zu Limoges in Frankreich und vielfach in China und .

Der verschiedenen Abstufungen des **gemeinen Thons**, sowie der l schiede von „fetten" und „mageren" Thonen ist ebenfalls schon (§ 7 Kürze gedacht worden. Sie sind sämmtlich als Abarten des Kaoli betrachten, dadurch erzeugt, dass sich der ursprünglichen Kaolinmasse a weitige Substanzen: Kieselerde, Eisenoxyde, kohlensaurer Kalk u. s. w. oder minder reichlich und innig beimischten. Dahin gehören

Pfeifenthon. Weisslich, fast unschmelzbar, weil aus noch fast r Kaolin mit feinzertheiltem Quarzpulver und wenig Eisenoxyd best Gibt das Material für die bekannten thönernen Pfeifen und sonstige waaren mittlerer Feinheit.

Töpferthon. Enthält weit mehr Eisen, oft auch organische (bituminöse) Substanzen, hat eine unrein graue, gelbe, braune oder blä Farbe und schmilzt bei starkem Ofenfeuer.

Walkthon oder **Walkerde** ist ein ziemlich viel Eisen und Magnesia enthaltender, sehr fetter, seifenartig anzufühlender Thon von licher oder gelbgrauer Farbe. Wegen seines starken Aufsaugungsverm für Fette dient er zum Walken des Tuches, zur Herstellung von kugeln etc. — Unreiner, mit fremden Substanzen oft bis zur äussern nehmbarkeit untermengte und daher vielleicht richtiger den Gesteinen zählende Thonminerale sind:

Lehm (Letten). Er enthält immer ziemlich viel Eisen, hauptsä aber Quarzpulver, theils in innigster Mischung, theils in Form deut Sandkörner. Dient zur Herstellung von Mauer- und Ziegelsteinen („Ziegelthon"), wobei die ursprünglich gelbbraune Farbe sich meistens roth brennt (Uebergang des Eisenhydroxydes in Eisenoxyd).

[redacted]

Bolus oder Siegelerde bildet derbe Massen von muschligem bis erdigem ...ch, meist gelblicher, bräunlicher oder röthlicher Farbe und schwachem ...glanz. Er lässt sich chemisch betrachten als Kaolin, in welchem ein ...serer oder geringerer Antheil des Aluminiums durch Eisen ersetzt ist, weniger plastisch als Thon und dient zu ordinären Farben. — Gelberde, ... durch Eisenhydroxyd lebhaft ockergelb gefärbte Abart des Kaolins, dient ...chfalls als Anstrichfarbe.

(19) Gruppe der Zeolithe.

1211. Die Zeolithe sind wasserhaltig krystallisirte Doppelsilicate des ...miniums mit Alkali- oder alkalischen Erdmetallen (§ 714[b]). Ihren Namen ...rtlich: „Kochsteine") haben sie erhalten, weil sie beim Erhitzen ihr ...stallwasser unter Aufschäumen entweichen lassen. Die Zeolithe sind vor allen übrigen Silicaten dadurch ausgezeichnet, dass sie durch Säuren, ...entlich Salzsäure sehr leicht zersetzt werden, wobei die sich abscheidende ...elsäure gewöhnlich gallertige Form annimmt (§ 521). Desgleichen unter...n sie leicht der Verwitterung. Die hierher gehörigen Minerale sind fast ...mtlich farblos oder weiss, und finden sich vorzüglich in Hohlräumen ...nischer Gesteine auskrystallisirt, übrigens niemals in grossen Massen. Zeolithartige Doppelsilicate (von freilich noch wenig bekannter Art) ...inen in kleinen Mengen in sehr vielen Bodenarten vertreten zu sein; ...r grossen Veränderlichkeit und Fähigkeit, gewisse Bestandtheile gegen neu ...ntretende auszutauschen, schreibt man zum Theil die absorbirenden Eigen...ften der Ackererde zu (§ 724).

Von bekannteren Zeolithen seien erwähnt:

Mesotyp (Natrolith) $= Si_3O_{10}Al_2Na_2 + 2H_2O$. Scheint aus Zersetzung natron...iger Feldspathe hervorzugehen und findet sich als einer der häufigsten Zeolithe ...en betreffenden Gesteinsmassen eingeschlossen. Farblose oder weisse rhombische ...en, oder strahlig faserige Massen von der Härte 5—5,5 und dem spec. Gew. ...2,4. — Der gleichfalls natronreiche

Analcim $Si_4O_{12}Al_2Na_2 + 2H_2O$ krystallisirt regulär, zumeist in Ikosi...dern (§ 60[6]).

Stilbit $Si_6O_{16}Al_2Ca + 6H_2O$, in monoklinen Tafeln krystallisirend, und der ... in büschelförmigen Gruppen des rhombischen Systems auftretende **Desmin** ...vorwiegend calciumhaltig. — Der hexagonale **Chabasit** enthält ausser Cal... zugleich Kalium und Natrium.

Der **Harmotom oder Kreuzstein** ist als Doppelsilicat von *Aluminium* und ...m, sowie dadurch bemerkenswerth, dass seine rhombisch säulenförmigen ...talle sehr häufig Durchkreuzungszwillinge bilden. — Der gleichfalls öfter ...er gezählte

Datolith ist keine Aluminiumverbindung, sondern ein zugleich *Borsäure* ent...ndes *Calciumsilicat.*

IV. Classe: Minerale der schweren Metalle.

1212. Die mannichfachen hierher gehörigen Minerale werden im allge...en auch Erze genannt*). Ihrer chemischen Natur nach sind es vor-

*) Zuweilen dient dieser Name nur zur Bezeichnung der praktisch verwerth...

wiegend Oxyde und Hydroxyde, Sulfide oder Salze, seltener handelt es si um die reinen (gediegenen) Metalle. Die schwefelhaltigen Erze führen spec oft die Namen „Kiese", „Glanze" oder „Blenden". — Wir theilen unser Geb nicht wie es öfter geschieht nach Verbindungsformen, sondern nach den Verbindungen innewohnenden Metallen ein, indem wir die im chemischen Th befolgte Anordnung der Hauptsache nach beibehalten. Bezüglich des min ralogischen Vorkommens der selteneren Elemente mag der Hinweis auf früh Angaben genügen.

(20) Gruppe des Eisens.

1213. Ueber die sehr allgemeine Verbreitung des Eisens vergl. § 7 Die wichtigsten specifisch eisenhaltigen Mineralkörper sind folgende.

Gediegen Eisen von unzweifelhaft irdischem Ursprung („tellurisch Eisen") findet sich äusserst selten und stets nur in kleiner Menge. B trächtlichere Quantitäten fallen zuweilen als Meteoreisen zur Erde (§ 7 Letzteres enthält gewöhnlich einige pCt. metallisches Nickel und auch Spuren von Kobalt, Chrom, Mangan, Zinn, Kupfer und Molybdän. D äusserlich schwarzen Metallklumpen zeigen auf geschliffener Fläche nach d Aetzen mit einer Säure eigenthümlich schraffirte Zeichnungen: die sog Widmannstätten'schen Figuren. — Auch die (verhältnissmässig häufiger f lenden) Meteorsteine enthalten in der Regel gediegenes Eisen, durch ih überwiegend aus Augit, Hornblende und anderen Silicaten bestehende Ma vertheilt.

Ueber den Ursprung der Meteoriten sind die Ansichten noch streitig; Ein halten sie für die Bruchstücke eines zertrümmerten Planeten, Andere für s ständige kleine Weltkörper, welche, schaarenweise um die Sonne sich beweg gelegentlich in das Bereich der Erdanziehung gelangen. Die nicht zur Erde langenden Sternschnuppen sind wahrscheinlich von gleicher Beschaffenheit.

[redacted]

uner Glaskopf. Häufiger ist der dichte Brauneisenstein, welcher lerben formlosen Massen von gelbbrauner Farbe, oder in kleineren (oft lhaltigen) Körnern vorkommt und in diesem Fall Bohnerz genannt wird. Erdiger Brauneisenstein findet sich in lockern, stark abfärbenden Massen rostgelber bis rostbrauner Färbung als brauner und gelber Ocker. Der minder verbreitete

Gelbeisenstein, der Formel $Fe_2O_5H_4$ entsprechend (§ 735[2]), wird von gen als besondere mineralogische Art, von Anderen nur als Varietät des uneisensteins betrachtet, dem er abgesehen von der Farbe sehr ähnlich ist.

Raseneisenstein (Wiesenerz, Sumpferz) ist ein mit *phosphorsaurem* und *ilsaurem Eisen*, Sand u. s. w. verunreinigtes *Eisenhydroxyd*, welches in en, meist porösen, oft schwammartig durchlöcherten Massen von mehr minder tief brauner Farbe erscheint. Bildet sich durch Zersetzung eisen- iger Gesteine in Sümpfen und Torfmooren, unter der Decke sumpfiger sen etc., wird häufig als Eisenerz benutzt, ist jedoch wegen seines Phos- gehalts meist nur für Gusseisen tauglich. — Hierher auch der in Niede- ren nicht seltene, ungern gesehene „Ortstein", ein durch Sumpferz ver- iter Sand, dessen Anwesenheit im Culturboden die Fruchtbarkeit sehr nträchtigt.

1214. Pyrit oder Schwefelkies = *Zweifach-Schwefeleisen* FeS_2 (§ 736[3]) t sich oft in sehr schön ausgebildeten Formen des regulären Systems (meist feln oder Pentagondodekaëdern, § 61[2]), oder in derb krystallinischen sen, ist metallglänzend messinggelb, häufig bunt angelaufen und so hart, er am Stahl Funken erzeugt. Härte = 6—6,5; spec. Gew. 5. Tritt in ser Verbreitung, hauptsächlich in Thongesteinen und als Begleiter der ikohlen auf, dient zur Bereitung von Schwefel und Schwefelsäure (§§ 303; , Eisenvitriol u. s. w., ist aber als Eisenerz nicht zu gebrauchen. — Der nämliche Zusammensetzung besitzende

Markasit (Speer-, Strahl- oder Wasserkies) krystallisirt in rhombischen en, die häufig strahlig gruppirt sind, hat weniger schöne, meist grünlich- e Färbung und geht durch Oxydation mit besonderer Leichtigkeit in nvitriol über.

Magnetkies oder Leberkies Fe_7S_8 (§ 736) ist gelblich-bronzefarben, an der Luft bald braun an und besitzt schwach magnetische Eigen- ften. Krystallform hexagonal.

Arsenikeisen $FeAs_2$, **Arsenkies oder Misspickel** FeSAs und einige re arsenhaltige Eisenminerale besitzen schön weissen Metallglanz und wichtig für die Arsenikgewinnung (§ 400).

1215. Spatheisenstein = *kohlensaures Eisenoxydul* CO_3Fe (§ 743). es vorzügliche und namentlich für die Stahlbereitung geschätzte Eisen- kommt sowohl in Rhomboëdern krystallisirt (Eisenspath), wie auch in nlig faserigen (Sphärosiderit), am häufigsten aber in derben Massen hat die Härte 3,5—4,5, das spec. Gew. 3,7—3,9 und blassgelbliche bis telbraune Farbe.

Eisenvitriol. Das leicht lösliche *schwefelsaure Eisenoxydul* (§ 739) findet

sich — durch Oxydation verschiedener Arten von Schwefeleisen entstan hin und wieder natürlich krystallisirt, häufiger in Grubenwassern etc.

Vivianit (Eisenblau) zuweilen krystallinisch, häufiger erdig und zw züglich in Begleitung von Sumpferz vorkommend, ist ein theilweise in O übergegangenes *phosphorsaures Eisenoxydul* (§ 743).

Seladonit oder Grünerde (unter dem Namen „Veroneser Grün" a strichfarbe gebräuchlich) ist ein etwas Aluminium, Magnesium und Alkali enthaltendes *kieselsaures Eisenoxydul* von erdiger Beschaffenheit. Ein ähnli sammengesetztes, aber körniges Mineral ist der **Glaukonit**. — Dass Eise häufig als Nebenbestandtheil von Silicaten auftritt, haben wir früher bereits ge

(21) Gruppe des Mangans.

1216. Pyrolusit oder Braunstein, Weichmanganerz = *Mangan oxyd* MnO_2 (§ 752[4]). Krystallsystem rhombisch; zuweilen kurze Säulen wöhnlicher strahlige Anhäufungen sehr feiner Nadeln; auch dichte Massen. Spec. Gew. 4,7—5; Härte 1,5—2,5; stark abfärbend. Farb metallglänzend grauschwarz (braun wird er erst nach dem Glühen). — Braunstein bildet, theilweise in Gesellschaft der folgenden, oft anseh Lager, so z. B. in Thüringen, Sachsen, Nassau und verschiedenen an Gegenden Deutschlands. Er dient als ein technisch sehr wichtiges Ma insbesondere bei der Bereitung von Chlor und des Glases.

Psilomelan oder Hartmanganerz besteht aus Manganhyperox Verbindung mit etwas Manganoxydul, Baryt oder Kali, ist ungleich als Braunstein (Härte = 5,5—6) und erinnert im äussern Ansehen an br Glaskopf (§ 1213).

Hausmannit = *Manganoxyduloxyd* Mn_3O_4 (§ 752[3]) ist braunschwa schwarz mit rothbraunem Strich, gleichfalls sehr hart, krystallisirt quadr und findet sich häufig gemeinsam mit Braunstein. Fast Gleiches gilt

Braunit = *Manganoxyd* Mn_2O_3 (§ 752[2]), nur dass dieser schwärz

[redacted]

ls das weitaus häufigste Chromerz von hoher Wichtigkeit für die Farbenstrie. — Seltener sind der grünliche **Chromocker** (ein chromoxydhaltiges ıerdesilicat) und das unter „Blei" zu betrachende **Rothbleierz**. Als hebliche Beimischung kommt Chrom noch in mancherlei anderen Mine- ı vor.

(23) Gruppe des Kobalts und Nickels.

1218. Diese chemisch einander so ähnlichen Metalle begleiten sich in Natur derart getreulich, dass nicht wohl ein Kobaltmineral ohne Nickel, ein Nickelmineral ohne irgend welchen Kobaltgehalt ausfindig zu machen Die Auseinanderhaltung der betreffenden Minerale wird um so schwieriger, ie auch übrigens viele Eigenschaften gemein haben; so vornehmlich die eichen Arsen- und Schwefelverbindungen, denen im allgemeinen ein rähnlicher Metallglanz und reguläre Krystallform zukommt. Es sollen nur die bekannteren Erze (deren einige schon § 764 aufgeführt wurden) namhaft gemacht werden. — Als Minerale mit (dem Nickel gegenüber) ırrschendem *Kobalt* sind zu verzeichnen:

Speiskobalt (Arsenikkobaltkies) $CoAs_2$, zinnweiss, gewöhnlich in Würfeln allisirt.

Glanzkobalt (Kobaltglanz) CoAsS, von starkem röthlich-weissen Metall-, krystallisirt ähnlich wie Schwefelkies (§ 1214).

Kobaltkies Co_2S_3, von ähnlicher Farbe und meist in Octaëdern krystalli-l, enthält gewöhnlich viel und zuweilen selbst vorwaltend Nickel, wo das Mineral Kobaltnickelkies genannt wird. — Vorherrschend haltig pflegen zu sein:

Nickelkies (Haarkies) NiS. Bildet meist zarte, büschelig vereinte ln von grünlicher Messingfarbe; eine eisenreiche Varietät heisst Eisen-elkies.

Rothnickelkies (Kupfernickel) NiAs bildet gewöhnlich derb-krystallinische m von hell kupferrothem Metallglanz.

Weissnickelkies $NiAs_2$ sieht fast genau aus, wie der correspondirend mengesetzte Speiskobalt.

Nickelglanz NiAsS ist silberweiss bis stahlgrau und krystallisirt am gsten in Combinationen von Würfel und Octaëder (§ 62[1]).

Einige enthalten neben oder in Vertretung von Arsen auch *Antimon*: z. B. **monnickel** NiSb, **Antimonnickelglanz** NiSbAs.

Die genannten Minerale sind es hauptsächlich, welche ihres relativ lichern Vorkommens halber einerseits zur Darstellung der schön blauen e (§ 768), andrerseits des Nickelmetalls (§ 769) Verwendung finden. trifft sie vorzüglich in Schweden, aber auch am Harz, Erzgebirge, im n'schen und an mehreren anderen Stellen Deutschlands.

Als spärliche Begleiter der vorigen (meist nur als oberflächliche Anflüge) noch auf:

Kobaltblüthe und Nickelblüthe, d. i. *arsensaures Kobalt-* resp. *Nickeloxydul*, an seiner schön rosenrothen, dieses an apfelgrüner Färbung leicht kennt- — *Kobaltoxydul als solches* findet sich (gewöhnlich mit den Oxyden von

Mangan und Kupfer vermischt) unter dem Namen **Erdkobalt oder Kobaltschwärze.** — Endlich mag noch des Vorkommens beider Metalle in Meteoriten gedacht sein (§ 1213).

(24) Gruppe des Zinks.

1219. Die praktisch wichtigsten Erze dieses gediegen nicht vorkommenden Metalls sind:

Zinkblende = *Schwefelzink* ZnS (§ 778). Krystallisirt regulär und zwar am meisten in Tetraëdern oder Combinationen von solchen (§ 62). Gewöhnlicher trifft man das Mineral in derben Massen von körnig-blättrigem Gefüge und gelblicher, grünlicher, am häufigsten bräunlicher Färbung. Es zeigt einen lebhaften Glanz (daher „Blende") und ist bald durchscheinend, bald undurchsichtig. Härte 3,5 — 4. Spec. Gew. 4,1. — Häufiger noch ist der

Galmei (Kieselzinkerz), ein *Zinksilicat* von der Formel $SiO_4Zn_2 + H_2O$ (§ 779), rhombisch krystallisirend, aber gewöhnlich in derben oder erdigen Massen auftretend. Farblos, gelblich oder grau, glasglänzend durchsichtig bis undurchsichtig. Härte 5, spec. Gew. 3,5. Der sogenannte

Edle Galmei oder Zinkspath ist *kohlensaures Zink* CO_3Zn (§ 779), krystallisirt in bald farblosen, bald verschiedenartig gefärbten Rhomboëdern und findet sich auch in derben Massen, übrigens weniger häufig als der vorige.

Von in geringerer Menge vorkommenden Zinkmineralien ist am bekanntesten der natürliche **Zinkvitriol** (§ 779). — Als **Rothzinkerz** trifft man ein gewöhnlich etwas manganhaltiges *Zinkoxyd*; der eisenschwarze **Franklinit** ist eine gemischte Oxydverbindung von *Eisen, Mangan* und *Zink*.

Zinkerze finden sich vorzüglich in Schlesien, der Rheinprovinz, in Belgien, England und Nordamerika. — Als sehr regelmässige Begleiter derselben trifft man Verbindungen des *Cadmiums* (§ 781), zuweilen und spurenweise auch der sehr seltenen Metalle *Indium* und *Gallium* (§ 783).

[redacted]

eiglanz = *Schwefelblei* PbS (§ 787) ist das bei weitem wichtigste . Er besitzt bleigraue Farbe mit starkem Metallglanz, die Härte 2,5, ec. Gew. 7,7 und reguläre Krystallform. Die gewöhnlichsten Formen 'ürfel oder Combinationen von Würfel und Octaëder; vorzüglich tritt r in mehr oder minder feinkörnigen bis dichten Massen auf. Der Bleiglanz führt Spuren fremder Metalle, zumal auch Silber (§ 794), r Gold.

t Schwefelarsen, Schwefelantimon und gewissen Schwefelmetallen findet .s Bleisulfid häufig vereinigt zu sulfosalzartigen Verbindungen (§ 353). gehörige Minerale sind: **Binnit** = *Schwefelarsen-Schwefelblei;* **Zinckenit** = *lantimon-Schwefelblei*; der zugleich auch Kupfer enthaltende **Bournonit** u. a. m.

eivitriol SO_4Pb (§ 791) findet sich in weissen, stark glänzenden rhom- Krystallen. Ihm äusserlich ähnlich, aber durch das Verhalten gegen leicht zu unterscheiden ist

eissbleierz oder Bleispath = *kohlensaures Blei* CO_3Pb (§ 790).

)thbleierz = *chromsaures Blei* CrO_4Pb bildet monokline Krystalle von :other Farbe.

'ünbleierz oder Pyromorphit besteht aus *phosphorsaurem Blei* in Ver- ; mit *Chlorblei.* — Chlorblei kommt auch für sich unter dem mine- :hen Namen **Hornblei** vor.

s seltene Minerale finden sich ferner natürliche **Glätte** (§ 786[2]), **Mennige** , **Schwarzbleierz** (= *Bleihyperoxyd*, § 786[4]), **Selenblei** (§ 354), **Tellur-** 359).

(27) Gruppe des Wismuths.

22. Dies wenig verbreitete Metall (§ 804 u. ff.) tritt meist in Gesell- von Kobalt-, Nickel- und Silbererzen auf und findet sich relativ häufig n.

)diegen Wismuth krystallisirt in (gewöhnlich verzerrten) Rhom- ı, besitzt röthlichweissen Metallglanz und ist sehr spröde. Härte = spec. Gew. 9,7. — Sonstige Erze sind:

ismuthglanz = *Schwefelwismuth* Bi_2S_3, hellbleigrau metallglänzend, abischen Säulen, feinen Nadeln oder auch derb erscheinend. H. 2—5; ew. 6,5.

ismuthocker — *Wismuthoxyd* Bi_2O_3 bildet zuweilen Anflüge auf anderen herzen. — **Wismuthspath** ist ein dem Weissbleierz ähnlich sehendes *hcarbonat.* — **Kieselwismuth** oder Eulytin ist *kieselsaures Wismuth.*

(28) Gruppe des Antimons.

(Vergl. § 1182).

23. Gediegen Antimon (gediegen Spiessglanz) sieht dem metallischen th sehr ähnlich, hat aber einen mehr bläulichen Schein und ist relativ (§ 423).

'auspiessglanzerz, Antimonglanz = *Dreifach-Schwefelantimon* Sb_2S_3 ı krystallisirt in rhombischen Säulen, bildet gewöhnlich strahlige An- gen nadel- oder spiessförmiger Krystalle, hat schön bleigrauen Metall- die Härte 2, das spec. Gew. 4,7. Ueber sonstige Eigenschaften und

Verwendung dieses bei weitem häufigsten Antimonerzes siehe im chemischen Theil.

Weissspiessglanzerz oder Antimonblühe heisst das natürliche *Antimonoxyd* (§ 429). — **Rothspiessglanzerz** (Antimonblende), von kirschrother Farbe und diamantähnlichem Glanz, ist als eine Verbindung von *Schwefelantimon und Antimonoxyd* ($Sb_2O_3, 2Sb_2S_3$) anzusehen. — Ueber noch anderweitige Vorkommnisse des Antimons vergl. § 1218.

(29) Gruppe des Kupfers.

1224. Gediegen Kupfer kommt in (gewöhnlich stark verzerrten) Krystallformen des regulären Systems vor, welche oft draht-, moos- oder baumartige Gruppen bilden. Hin und wieder, vornehmlich in Nordamerika, findet man Klumpen und plattenförmige Massen von sehr beträchtlichen Dimensionen. Es hat die Härte 2,5—3 und übrigens die Eigenschaften von reinem oder fast reinem Kupfer (§ 811).

Rothkupfererz = *Kupferoxydul* Cu_2O (§ 813[2]) ist ein werthvolles Kupfererz von schön rother Farbe, welches theils regulär krystallisirt, theils in dichten oder haarförmigen Massen vorkommt. — *Kupferoxyd* CuO, mineralogisch **Kupferschwärze** genannt, ist wesentlich seltener.

Malachit und **Kupferlasur,** zwei verschiedene *Carbonate* des Kupfers von prachtvoll grüner, bezw. tiefblauer Färbung, sind schon früher besprochen worden (§ 817). — **Kieselkupfer** (Kieselmalachit, Kupfergrün) ist ein äusserlich dem Malachit oft sehr ähnliches Kupfer*silicat*.

Seltenere Minerale sind der natürliche **Kupfervitriol, Chlorkupfer, phosphorsaures** und **arsensaures Kupfer**.

1225. Am allgemeinsten verbreitet und für die Kupfergewinnung am wichtigsten sind die schwefelhaltigen Erze.

Reines *Kupfersulfid*, als Mineral **Kupferindig** genannt, und **Kupferglanz** = *Kupfersulfür* Cu_2S sind freilich weniger häufig, als die complicirteren, noch andere Metalle einschliessenden Erze. Dahin gehören vornehmlich:

Kupferkies, ein quadratisch krystallisirtes, meist jedoch derb vorkommendes [redacted]

(30) Gruppe des Silbers.

1226. Gediegen Silber findet sich verhältnissmässig nicht selten (ge-
ılich als Begleiter anderweitiger Silbererze) und zwar in ganz ähnlichen
nen wie das gediegene Kupfer. Härte 2,5 — 3. Uebrigens vergl. § 832.

Silberglanz oder Glaserz = *Schwefelsilber* Ag_2S (§ 836), regulär
tallisirend, gewöhnlich aber in unregelmässig gestalteten Aggregaten von
ärzlich-bleigrauer Farbe sich vorfindend, ist eines der reichsten Silber-
. — **Kupfersilberglanz**, ein rhombisch krystallisirtes Mineral von
arzgrauem Metallglanz, besteht aus *Schwefelsilber* und *Kupfersulfür* in
selndem Verhältniss.

Antimonsilber = Ag_3Sb findet sich rhombisch krystallisirt oder derb,
silberweissen oder gelblichen Metallglanz und erscheint oft schwärzlich
laufen.

Sprödglaserz oder Schwarzgültigerz, in rhombischen Tafeln oder derb
ommend, ist gewöhnlich eisenschwärzlich metallglänzend und besteht aus
efelsilber mit relativ wenig *Schwefelantimon*.

Antimonsilberblende, dunkles Rothgültigerz = *Schwefelantimon-
efelsilber* von der Zusammensetzung SbS_3Ag_3 (§ 836) krystallisirt in
binationen des Rhomboёders, findet sich auch in spiessigen oder derben
sen und hat bei diamantartigem Glanz eine dunkelrothe bis schwärzliche
e. — Bis auf die hellere Farbe dem vorigen sehr ähnlich ist die an
le des Antimons *Arsen* enthaltende

Arsensilberblende, lichtes Rothgültigerz = AsS_3Ag_3. — Beide ge-
n zu den wichtigsten Silbererzen und finden sich, wie die Mehrzahl der
enannten, in Deutschland vornehmlich am Harz und im Erzgebirge.

Ihres seltneren Vorkommens halber von untergeordneter Bedeutung sind
er einigen anderen schwefelhaltigen Erzen noch: **Chlorsilber** (Hornsilber),
msilber, Jodsilber, sowie ein natürliches **Silberamalgam**.

(31) Gruppe des Quecksilbers.

1227. Gediegen Quecksilber findet sich hin und wieder in Tröpfchen
öhlungen und Spalten mancher Gesteine, gewöhnlich als Begleiter von
ksilbererzen. Auch trifft man Quecksilber zuweilen amalgamirt mit
r (s. o.) und Gold. Das einzig wichtige Quecksilbererz ist der

Zinnober = *Schwefelquecksilber* HgS (§ 823). Der natürliche Zinnober
t zuweilen rhomboёdrische Krystalle, findet sich aber gewöhnlicher derb:
rnigen, faserigen, dichten oder erdigen Massen. Härte = 2,5; spec. Gew. = 8.
ist zuweilen durchscheinend, meist jedoch undurchsichtig, hat diamant-
gen Glanz und mehr oder minder dunkel carmin- bis schwarzrothe Farbe.
Eine mit kohligen und erdigen Theilen untermengte Abart führt den Namen
curlebererz.

Quecksilberhornerz ist *Quecksilberchlorür* Hg_2Cl_2 (§ 824), kommt aber nur
lich vor.

Die Hauptfundorte von Quecksilbererzen sind Idria in Krain, Almaden
panien und namentlich auch einige Gegenden von Kalifornien und Mexico.

Peru, Brasilien, Japan und China. Kleinere Mengen werden auch in der bayrischen Pfalz gewonnen.

(32) Gruppe des Goldes.

1228. Ueber das mineralogische Vorkommen des **Goldes** ist schon § 842 das wichtigste gesagt worden. Das fast ausschliesslich gediegen auftretende Metall ist in Deutschland zwar ziemlich verbreitet, indess durchweg nur sparsam vorhanden. Reicher daran sind Ungarn und Russland (am Ural); die vorzüglichsten Goldländer aber liegen ausserhalb Europas, und gehören dahin zumal Kalifornien und Mexico, Brasilien, Peru, Ostindien und einige Gegenden Afrikas; eine sehr beträchtliche Goldausbeute gewährt neuerdings auch Australien.

Ueber das Vorkommen des **Platins** und seiner Begleiter s. § 848.

V. Classe: Minerale organischen Ursprungs.

Nächst Steinkohlen, Braunkohlen etc., welche, da sie nicht wohl von den übrigen Kohlemineralen zu trennen sind, an früherer Stelle bereits betrachtet wurden, kennt man noch einige andere Minerale von zweifellos organischer Abstammung:

(33) Gruppe der organischen Metallsalze.

1229. Von den wenigen zu dieser Gruppe zu zählenden Mineralen ist am bekanntesten der hin und wieder in Braunkohlenlagern auftretende

Honigstein oder Mellith = *honigsteinsaures Aluminium* (§ 1052). Er krystallisirt in quadratischen Pyramiden, oder bildet kleine unregelmässige Knollen von honig- bis weingelber Farbe, ist durchsichtig oder durchscheinend, wachs- oder glasglänzend, hat muschligen Bruch und eine Härte von 1,5–2,5.

Erdöl, Petroleum entquillt als gelbe bis braunschwarze, selten farblose Flüssigkeit stellenweise in sehr beträchtlicher Menge dem Erdinnern, hat ein spec. Gew. von 0,7 — 0,9 und wird, nach vorausgegangener Reinigung durch Destillation, bekanntlich jetzt allgemein zur Beleuchtung benutzt. Es besteht wesentlich aus Kohlenwasserstoffen der Sumpfgasreihe. Näheres darüber ist schon § 949 u. ff. mitgetheilt worden. — Der immer sehr dunkle und mehr oder minder dickflüssige sogen. Bergtheer ist in Petroleum gelöster Asphalt.

Von weniger verbreiteten Mineralen der gegenwärtigen Gruppe führen wir als Beispiele an: den bernsteinähnlichen **Retinit** und **Ozokerit** oder „Erdwachs". Letzteres, fast gänzlich aus festen Kohlenwasserstoffen bestehend, findet sich hauptsächlich in der Moldau und dient vortheilhaft zur Gewinnung von Paraffin (§ 950).

B. Betrachtung der wichtigsten Gesteine.

1231. Von der beträchtlichen Anzahl der bekannten Minerale kommen weitaus die meisten so sparsam vor, dass sie in Ansehung der (uns zugänglichen) Gesammtmasse der Erde fast völlig verschwinden. Mineralmassen, welche ihrer Quantität nach für den Aufbau der Erdrinde wesentlich von Belang sind, werden **Gesteine** (auch Fels- oder Gebirgsarten) genannt, gleichgültig ob sie wirklich steinartig festen, oder nur losen, erdartigen Zusammenhang haben. Die Wissenschaft, welcher die Beschreibung dieser Mineralmassen obliegt, heisst „Gesteinskunde" oder „Petrographie" (auch wohl Lithologie, § 1170). Sie unterscheidet zwei Hauptklassen:

Einfache Gesteine, welche nur eine Mineralart enthalten.

Gemengte Gesteine, welche sich aus mehreren Mineralarten zusammensetzen, und zwar in der Weise, dass die Mischung bald deutlicher, bald weniger deutlich durch äussere Mittel erkennbar ist.

I. Einfache Gesteine.

1232. Sie sind gleichbedeutend mit denjenigen Mineralen, welche an und für sich in grösseren Massen auftreten. Es mag daher unter Hinweis auf die früher gegebene Beschreibung ihre Aufzählung hier genügen. (Die in Klammern gesetzten sind nur bedingungsweise als einfache, resp. als Gesteine überhaupt zu betrachten.)

Gesteine der Metalloide:	§	Gesteine der leichten Metalle:	§
(Eis)	1180	**Steinsalz**	1190
Graphit	1183	**Flussspath**	1191
Anthracit	1184	**Gyps**	1192
Steinkohle	„	**Anhydrit**	„
Braunkohle (Torf)	„	**Schwerspath**	„
Asphalt	1230	**Kalkstein; Mergel**	1

	§
Dolomit	1193
Phosphorit (Guano)	1195
Silicatgesteine:	
Quarzfels	1197
Feuerstein	1199
Felsit	1202
Chloritschiefer	1206
Talkschiefer	1207
Serpentin	1208
Augitfels	1209
Hornblendefels	.
Gesteine der schweren Metalle:	
Magneteisenstein	1213
Rotheisenstein	.
Brauneisenstein	.
Spatheisenstein	1215

II. Gemengte Gesteine.

1233. Sie bilden die überwiegende Mehrzahl und sind im allgemeinen am massenhaftesten vertreten. Das Quantitätsverhältniss der ein Gestein zusammensetzenden Minerale kann ein sehr wechselndes sein. Die in irgend einem Gestein regelmässig (wenn auch der Menge nach wechselnd) vorhandenen und dessen Beschaffenheit hauptsächlich bestimmenden werden „wesentliche" Gemengtheile genannt. Sonst noch stellenweise mit eingeschlossene, aber für den Bestand des Gesteins nicht wesentliche Minerale heissen „zufällige" oder „begleitende" (accessorische) Gemengtheile. Sind dergleichen an ein bestimmtes Gestein so vorzugsweise gebunden, dass sie zur Erkennung desselben mit beitragen können, so nennt man die begleitenden auch „charakteristische" Gemengtheile. — Von „stellvertretenden" Gemengtheilen spricht man, wenn ein für gewöhnlich als „wesentlich" zu erachtendes Mineral ausnahmsweise durch ein anderes ersetzt ist. Diese Art der Vertretung bedingt, dass zwischen verschiedenen Gesteinsarten häufig allmählige Uebergänge stattfinden. Gesteine, deren Verhalten zu der [redacted]

)) Massige Ausbildung: wenn das Gestein keine Schichtung, sondern allen Richtungen hin gleichmässige Structurverhältnisse aufweist. — bei Massengesteinen bedingt übrigens die Art ihrer durch irgend e Ereignisse herbeigeführten Zerklüftung oft bemerkenswerthe „Aberungen", welche für das betreffende Gestein sehr charakteristisch sein ›n, ohne jedoch zu den unerlässlichen Eigenthümlichkeiten zu gehören. ›igt sich bisweilen (zumal bei Basalt) eine sehr regelmässig „säulenge", in anderen Fällen eine „plattenförmige", „würfelförmige", „kugeetc. Absonderung.

)eutlich geschichtete Gesteine sind, wie mit grösster Wahrscheinlichıngenommen werden muss, immer auf nassem Wege (durch Ablagerung Vasser) entstanden, und werden daher auch „neptunische" Gesteine ınt. — Massige und zugleich krystallinische Ausbildung deutet, stens in der Mehrzahl der Fälle, auf eine Entstehung bei starker Hitze, auf feurigflüssigem Wege. Derartige bezeichnet man als „plutoıe" Gesteine.

a) Krystallinisch gemengte Gesteine

(oder kurz: krystallinische Gesteine).

235. Nur ausnahmsweise geschichtet auftretend, sind sie der grossen zahl nach Massengesteine, und höchst wahrscheinlich durch glühende elzung entstanden. An dem Aufbau dieser Gesteine betheiligen sich fast Silicatminerale. — Wenn man den chemischen Gehalt des Ganzen in .cht zieht (und, wie dies gewöhnlich geschieht, nach Oxyden verrechnet, . § 1150), so ergeben die Analysen krystallinischer Gesteine gegen 40 0 pCt. *Siliciumdioxyd* (*Kieselsäureanhydrid*). Dasselbe erscheint zum en Theil meistens als Quarz, z. Th. (und zuweilen ausschliesslich) daı gebunden an die Oxyde von *Aluminium*, *Eisen*, *Calcium*, *Magnesium*, *m* und *Natrium*, — abgesehen von nie fehlenden kleineren Mengen Mangan gelegentlich vorkommenden seltneren Bestandtheilen.

Iit Rücksicht auf den chemischen Gesammtcharakter, und speciell nach stärkeren oder schwächeren Vorwalten der *Kieselsäure*, lassen sich die ər gehörigen (wenn auch nicht mit ganz scharfer Abgrenzung) unterlen als:

) „Saure Silicatgesteine" oder „kiesel-thon-alkalische" Gesteine, e bei stark vorwaltender Kieselsäure relativ viel Thonerde mit wenig oxyden, und mehr Alkalien als alkalische Erden enthalten.

) „Basische Silicatgesteine" oder „kiesel-eisen-kalkige" Ge-, in welchen, bei geringerem Reichthum an Kieselsäure, nächst Thonerde Eisenoxyde stark vertreten, und die alkalischen Erden den Alkalien über vorwiegend sind. — Ein ungefähres Bild dieser Unterschiede, soer innerhalb jeder Gruppe vorkommenden Schwankungen gewähren fol-Zahlen:

	Gruppe 1.	Gruppe 2.
Kieselsäure (SiO_2)	55—80 pCt.	40—60 pCt.
Thonerde (Al_2O_3)	10—23 „	10—21 „
Eisenoxydul	1— 7 „	4—17 „
Kalk	0,1— 4 „	2—15 „
Magnesia	0,1— 2 „	1—11 „
Kali	1,5— 8 „	0,1— 8 „
Natron	0,5— 9 „	0,2— 8 „

1. Saure Silicatgesteine.

1236. Hinsichtlich ihres mineralogischen Bestandes trifft man darin, mit seltenen Ausnahmen, unverbundene Kieselsäure als Quarz, und von sonstigen wesentlichen Gemengtheilen vorwiegend Feldspathe und Glimmer.

Granit. Gemenge von Quarz, Feldspath und Glimmer, welches die einzelnen Gemengtheile fast immer schon dem unbewaffneten Auge deutlich zu erkennen gibt. Die regellos gelagerten Glimmerblättchen sind den übrigen Bestandtheilen nach allen Richtungen untermengt, wodurch das Gestein ein sehr ausgeprägt körniges*) Ansehen erhält (Unterscheidung von Gneiss s. u.). Der Feldspath (zumeist Orthoklas, § 1202) beträgt gewöhnlich mehr als die Hälfte und bedingt daher vorherrschend die Farbe des Granits, welche weisslich, hellgrau, röthlich, gelblich oder grünlich sein kann. Der Quarz ist in krystallinischen Körnern, selten in grösseren Krystallen vorhanden. — Von zufälligen Gemengtheilen treten mitunter auf: Turmalin, Hornblende, Andalusit, Granat, Topas, Graphit, Magneteisenerz, Zinnerz; auch findet man in Drusenräumen des Gesteins oft schöne Krystalle von Zeolithen (§ 1211).

Als Abarten unseres (nach Gneiss, Syenit, Porphyr etc. vielfach allmählig übergehenden) Gesteins sind zu verzeichnen:

Porphyrartiger Granit, mit einzelnen grossen Feldspathkrystallen.

Pegmatit, ein sehr grobkörniges Gemenge von Feldspath, weissem Quarz und silberglänzenden Glimmerblättern.

Schriftgranit. Bei fast oder ganz fehlendem Glimmer zeigt die von steng- [redacted]

massen zeigen sich (in der norddeutschen Ebene zumal) auch öfters unter Verhältnissen, wo eine Entstehung an Ort und Stelle undenkbar ist. Man bezeichnet derartige Einzelvorkommnisse im allgemeinen als erratische Blöcke oder Findlinge, und muss von ihnen annehmen, dass sie durch irgend welche Naturkräfte (z. Th. vielleicht in Eisbergen eingefroren und so selbst Meere überschreitend) von dem Ort ihrer Entstehung weit fortbewegt wurden.

Der Granit liefert seiner bedeutenden Härte halber ein vortreffliches Strassenpflaster. Wegen zu schwieriger Bearbeitung benutzt man ihn seltner als Baustein; öfter, da er schöne Politur annimmt, für Säulen und Monumente. — Im allgemeinen gehören (zumal die feldspathreicheren) Granite zu den leichter verwitternden Gesteinen. Verwitterter Granit gibt einen durch Reichthum an Thon und Kali gewöhnlich sehr fruchtbaren Boden.

Gneiss besteht wie der Granit aus Quarz, Feldspath und Glimmer, unterscheidet sich aber von jenem durch deutlich schiefrige Structur; daher rührend, dass ein körniges Gemenge von Quarz und Feldspath durch zwischengelagerte Glimmerblätter schichtenweise getrennt wird. Farbe und zufällige Gemengtheile wie bei Granit, nach welchem hin, wie auch andrerseits nach Glimmerschiefer (s. u.) allmählige Uebergänge stattfinden. Stellvertretend für Orthoklas findet sich öfter Oligoklas, für Glimmer zuweilen Chlorit oder Talk (Talkgneiss).

Der Gneiss bildet (gewöhnlich mit Glimmerschiefer zusammen) sowohl selbstständige und oft sehr ausgedehnte Gebirgsmassen, als auch öfter gleichsam den Kern von anderen Gebirgen, ferner lose Blöcke, Gerölle etc. Zu Tage tritt er in Deutschland vielfach z. B. am Harz, Erzgebirge, Böhmer- und Thüringer Wald, Spessart, Oden- und Schwarzwald; ferner in den Vogesen und Alpen, in Skandinavien etc.

Glimmerschiefer ist ein deutlich erkennbares, feinkörniges und dabei ausgeprägt schiefriges, übrigens sehr wechselndes Gemenge von Quarz und Glimmer. Der Quarz ist meist vorwaltend; die Farbe wechselt wie bei den vorigen. Als zufällige Gemengtheile können vorhanden sein: Feldspath, Granat, Hornblende, Turmalin, Staurolith, Magneteisenerz, Eisenkies u. a. m. — Vorkommen: in der Art wie bei Gneiss und meist in Gesellschaft mit diesen.

Durch Hinzutritt von Feldspath ergeben sich allmählige Uebergänge nach Gneiss; durch Vertretung von Glimmer durch Chlorit oder Talk solche nach Chlorit- und Talkschiefer. Eine Uebergangsform der letztern Art ist der Talkglimmerschiefer (Itakolumit). — Durch Hinzutritt von Thon bildet sich der den Uebergang nach Thonschiefer (s. w. u.) vermittelnde Thonglimmerschiefer (Phyllit). — Der Quarzit oder Quarzfels (§ 1197) kann angesehen werden als ein Glimmerschiefer, in welchem der Glimmer fast bis zum Verschwinden zurücktritt.

1237. Porphyr. In einer aus dichtem Feldspath (Felsit) bestehenden Grundmasse finden sich grössere Körner oder Krystalle von gemeinem Feldspath und Quarz, seltner von Oligoklas, Glimmer oder Hornblende vertheilt: und zwar in so wechselnder Menge, dass die Grundmasse bald sehr überwiegt, bald beinahe verschwindet. Dadurch, dass sich auf dunklerem Grunde die helleren Feldspath- und Quarzeinlagerungen hervorheben, erhält das Ge

stein ein oft schön gefiecktes Ansehen. *) — Verwendung und Vorkommen ähnlich wie bei Granit.

Ausser dem (unter „Porphyr" schlechtweg gewöhnlich gemeinten) quarzführenden oder Quarzporphyr kennt man als fernere Abarten: Glimmerporphyr, Syenitporphyr (in dichter Felsitmasse Feldspath- und Hornblendekrystalle einschliessend) u. a. m.

Porphyrit (rother oder antiker Porphyr, Porfido rosso) ist ein quarzfreier Porphyr, dessen durch grösseren Eisengehalt meist dunkelroth gefärbte Grundmasse durch helle Feldspathkrystalle oft sehr schön gezeichnet erscheint. Schon die Alten benutzten denselben für allerhand Kunstwerke.

Trachyt. Seine feinkörnige, etwas poröse, gewöhnlich nur schwach gefärbte Grundmasse besteht aus glasigem Feldspath (Sanidin), entweder allein, oder innigst vermischt mit Oligoklas. In dieser Grundmasse finden sich zahlreiche grössere, meist rissige Krystalle von farblos glasglänzendem Sanidin eingebettet. Zuweilen kommen dazu, wiewohl in untergeordnetem Mass, auch noch Glimmer und Hornblende. — Aus der Ferne betrachtet sieht der Trachyt einem grauen Sandstein nicht unähnlich; in der Nähe erkennt man ihn sogleich an den charakteristischen Sanidinkrystallen; auch fühlt er sich eigenthümlich scharf an. — Eine Abart des Trachyts ist der

Phonolith oder Klingstein, dessen vorwiegend aus Sanidin und Nephelin bestehende Grundmasse ausser glasigen Sanidinkrystallen gewöhnlich auch kleine Krystalle von Hornblende und anderen Mineralen einschliesst. Das oft etwas schiefrige Gestein zeigt Neigung zu plattenförmiger Absonderung und gibt beim Anschlagen hellen Klang.

Die Trachyte bilden keine selbstständigen Gebirge und finden sich, obschon öfter in grossen Massen, doch weniger verbreitet, als die vorgenannten Gesteine. Bekannt sind die Trachyte des Siebengebirges am Rhein. Manche Trachyte sind sehr geeignet für Mühlsteine, andere als Baumaterial, doch unterliegen sie z. Th. ziemlich rascher Verwitterung.

2. Basische Silicatgesteine.

[redacted]

Grünstein ist der gemeinsame Name mehrerer, zumeist aus natron- und thaltigen Feldspathen (Oligoklas, Labrador), Hornblende und Augit- in zusammengesetzter Gesteinsbildungen. Als zufällige Gemengtheile findet a häufig Eisenkies, nächstdem auch Quarz, Glimmer, Granat, Magnet- nerz etc. Der Name rührt von der vorherrschenden Farbe, die übrigens ht selten in schwarz oder dunkelgrau übergeht. — Es gehören hierher:

Diabas (körniger Grünstein), die häufigste Grünsteinart. Gewöhnlich r ausgeprägt körniges Gemenge von Oligoklas und Augit, wozu häufig orit und nicht selten Magneteisen, Apatit und fein zertheilter kohlensaurer k hinzukommen.

Durch grösseren Chloritgehalt wird das Gestein zu Diabasschiefer; sind sere Krystalle von Feldspath oder Augit in der Grundmasse eingelagert, so cht man von Diabasporphyr; der Diabasmandelstein zeigt rundliche, kohlensaurem Kalk ausgefüllte Blasenräume. — Aphanit ist ein bis zu fast chmässig dichter Structur feinkörniger, durch hohen Chloritgehalt ausgezeich- r Diabas.

Diorit (Hornblendegrünstein), ein mittel- bis feinkörniges, zuweilen fast ites, auch schiefriges („Dioritschiefer") oder porphyrartiges („Diorit- phyr") Gemenge von Oligoklas (oder Labrador) und Hornblende, it selten mit Glimmer und Quarz als zufälligen Gemengtheilen. — Weniger breitet sind:

Hyperit (Hyperstenit, Hyperstenfels), ein krystallinisch-körniges Gemenge Labrador und Hypersten, zuweilen mit Chlorit und Serpentin.

Gabbro, ein solches aus Labrador und Diallag; oft mit hinzutretendem rin; auch Hornblende, Glimmer, Serpentin etc. nicht selten enthaltend. — Findet in Deutschland nur sparsam, beispielsweise am Brocken.

Die Grünsteine bilden überhaupt keine grösseren Gebirge, sondern mehr ergeordnete Kuppen und Züge, gewöhnlich zusammen mit Thon-, Gneiss- Glimmerschiefer. Man benutzt sie als Baumaterial und die schönen ietäten zu Kunstgegenständen („Porfido verde").

1239. Melaphyr. Der Hauptmasse nach ein sehr feinkörniges, meist it erscheinendes Gemenge von Oligoklas und Augit, welches gewöhn- auch Apatit und Magneteisenerz, zuweilen Glimmer enthält, eine dunkle nliche, bräunliche bis schwarze) Farbe besitzt und dem Basalt oft sehr ähn- sieht. Durch einzelne Krystalle der oben erwähnten Hauptbestandtheile lt das Gestein nicht selten ein porphyrartiges („schwarzer Porphyr"), ı öfter durch mit Kalkspath, Quarz oder Zeolithen ausgefüllte Blasen- ne ein mandelsteinartiges Ansehen. — Der Melaphyr findet sich unter ichen Verhältnissen wie Porphyr und oft zusammen mit diesem. Er ver- ert gewöhnlich sehr leicht und erzeugt einen fruchtbaren Boden. Die er widerstehenden blasigen Melaphyre eignen sich zum Strassen- und hbau.

Basalt und **Dolerit** sind der Zusammensetzung nach sehr überein- mende und daher kaum scharf auseinander zu haltende Gesteine, die als entliche Gemengtheile Labrador*) und Augit nebst etwas Magnet- enerz einschliessen, welches letztere ihre dunkle, meist grau- oder blau-

*) Nach anderen Angaben auch Oligoklas; die Frage ist bei der sehr gen Mischung schwer zu entscheiden.

schwarze Farbe bedingt. Durch Aussonderung grösserer Augit- oder Labradorkrystalle werden auch diese Gesteine bisweilen porphyrartig, durch Ausfüllung ihrer Blasenräume mit Zeolithen etc. mandelsteinartig. Sie zeigen auffallende Neigung zu regelmässiger Zerklüftung und Absonderung, und bilden vornehmlich prismatische Säulen von oft erstaunlichen Dimensionen.

Dolerit heisst das Gestein, wenn es bei körnig krystallinischer Structur seine wesentlichen Gemengtheile deutlicher unterscheiden lässt. — Eine besondere Abart, bei welcher Nephelin stellvertretend für Labrador eintritt, ist der Nephelindolerit oder Nephelinit.

Der Basalt enthält seine wesentlichen Gemengtheile (s. oben) in so inniger Vermischung, dass das Gestein dem unbewaffneten Auge gleichartig dicht erscheint. Ein zufälliger, aber häufiger und sehr charakteristischer Bestandtheil ist Olivin, oft in Gestalt schöner Krystalle; seltener findet sich Glimmer.

Ein der Structur nach zwischen Dolerit und Basalt die Mitte haltendes, feinkörniges Gestein führt den Namen Anamesit. — Basalt und der ihm äusserlich oftmals sehr ähnliche Melaphyr wurden früher häufig mit einander verwechselt und gemeinschaftlich Trapp genannt.

Die Basalte und Dolerite bilden mitunter grössere und dann meistens plateauartige Gebirgsmassen; häufiger trifft man sie als einzelne Bergkegel am Rande anderer Gebirge, oder als Kuppen aus solchen hervorragend und zwar in den verschiedensten Gegenden. Berühmt sind u. a. die prachtvollen, eine riesige Grotte (Fingalshöhle) bildenden Säulenbasalte der Insel Staffa nahe der schottischen Küste. — Die sehr feste und harte Masse, zumal des Basalts, gewährt das vortrefflichste Material für Pflasterung und Wegebau, nicht so für Häuserbau, weil das zu dichte Gestein wegen mangelnder Luftcirculation Feuchtwerden der Wände verursacht.

1240. **Lava** nennt man im allgemeinen jede von Vulkanen ausgeworfene, glühend geschmolzene, resp. geschmolzen gewesene und nachher erstarrte Gesteinsmasse. Nicht nur an gegenwärtig noch thätigen Vulkanen

Basaltische Laven, so genannt, weil sie (höchstens durch die äussere ructur davon unterschieden) nach Zusammensetzung und Farbe mit den saltischen Gesteinen sehr übereinstimmen und ausser Zweifel durch Schmelng von solchen entstanden sind. Die inneren Theile der Lavaströme sind t ganz compact und dem ursprünglichen Gestein noch ganz ähnlich*); her der Oberfläche zeigt dagegen die Lava meist schlackig-poröse Beschaffenheit. — Indem durch den Kratern entströmende Dämpfe Lava mit rtgerissen und mehr oder minder zertheilt wird, bilden sich ferner nach orm und Grösse verschiedene Lavablöcke („Bomben"), einzelne lose :hlackenstückchen („Lapilli" oder „Rapilli"), Lavasand und, als feinstes 'odukt der Zertheilung, vulkanische Asche.

In Deutschland findet man Lavaströme und mannigfache vulkanische Prokte besonders reichlich und schön in der Umgebung des Laacher Sees heinpreussen). — Feste, mässig poröse Lava gibt einen sehr guten und uerhaften Baustein, oft auch vortreffliche Mühlsteine; aus glasartig dichten d schön gezeichneten Varietäten werden zuweilen Luxusartikel gefertigt. r durch Verwitterung der Lava entstehende Boden ist gewöhnlich durch sondere Fruchtbarkeit ausgezeichnet.

---

b) Mechanisch gemengte Gesteine.

1241. Sie werden auch „klastische" oder „Trümmergesteine" genannt, weil ausser Zweifel durch Ablagerung von Produkten der mechanischen rkleinerung und Verwitterung älterer Gesteinsarten entstanden (§ 1233).

I. Lose Haufwerke.

Regellose Anhäufungen loser (nicht durch ein Bindemittel zusammenefügter) Gesteinstrümmer.

Schutt und **Grus** nennt man die (meist noch nahe dem Ort ihrer Entstehung) zusammengehäuften und gewöhnlich noch mehr oder minder scharfkantigen Bruchstücke irgend welcher Gesteine. „Grus" sagt man speciell, wenn die einzelnen Bruchstücke durchschnittlich Haselnussgrösse nicht übersteigen. Je nach der Art des Gesteins spricht man z. B. von „Basaltschutt", „Granitgrus" etc.

Sand, Kies, Geröll sind (in der Regel) durch Mitwirkung fliessenden Wassers entstandene, daher vom Ort des ursprünglichen Gesteins oft weit ntfernte Anschüttungen, deren einzelne Individuen meist mehr oder minder bgerundet erscheinen.

Sand sagt man, wenn die einzelnen Individuen sehr kleine (weniger als rbsengrosse) Körner vorstellen. Am häufigsten ist der Quarzsand, der

*) Ob die Basalte und Dolerite ein an sich schon (durch unterirdisches Feuer) eschmolzenes Gestein repräsentiren, oder aber unter Mitwirkung des Wassers itstanden sind, ist eine noch vielfach umstrittene Frage, die indess mit hoher 'ahrscheinlichkeit zu Gunsten der ersteren Ansicht beantwortet werden muss.

zuweilen fast vollkommen rein, gewöhnlicher aber mit kleinen Glimmerschüppchen untermengt, oder durch Eisenoxyde („eisenschüssiger Sand") etc. verunreinigt ist. Auch findet man Feldspath- und Hornblende-haltigen Sand, Kalksand, vulkanischen Sand u. s. w.

Kies (Grand) unterscheidet sich vom Sande durch ansehnlichere (mindestens die einer Erbse erreichende) Grösse der Körner. — Metall- oder Erzkörner, auch Edelsteine führende Sand- und Kiesablagerungen werden „Seifen" genannt.

Gerölle heissen, ohne Rücksicht auf die Gesteinsart, abgerundete, regellos über einander gehäufte grössere Bruchstücke. Vereinzelter auftretende Gesteinsklumpen pflegt man im allgemeinen „Findlinge", und zwar wenn von mässiger Grösse „Geschiebe" zu nennen; sind sie ansehnlicher, so werden sie als „erratische Blöcke" bezeichnet (§ 1236). — Loser vulkanischer Auswürflinge geschah bereits vorhin Erwähnung (§ 1240).

Die **Dammerde, Ackererde,** welche ihrer mechanischen Beschaffenheit nach ebenfalls zu den lose gemengten Gesteinen zu zählen, soll — als höchst wechselndes Ergebniss sehr verschiedenartiger Zerstörungsprocesse — erst weiter unten besprochen werden.

2. Sandsteine, Conglomerate, Breccien.

1242. Sie gehen daraus hervor, dass Gesteinstrümmer der oben erwähnten Art sich durch ein Bindemittel verkitten.

Sandsteine bestehen aus bald abgerundeten, bald eckigen Körnchen von Quarz, welche durch ein mineralisches Bindemittel mehr oder weniger fest mit einander vereinigt sind. Man unterscheidet fein- und grobkörnigen Sandstein. (Geht jedoch die Grösse der Körner über die einer kleinen Erbse hinaus, so spricht man von „Conglomeraten", s. u.) — Farbe und Festigkeit des Gesteins hängt von der Beschaffenheit des Bindemittels ab, welches ein sehr verschiedenartiges sein kann. Am häufigsten besteht es aus Thon, Kalk oder Mergel, auch Eisenoxyd, zuweilen ebenfalls aus quarziger Substanz (Hornstein, § 1198). Auch die Menge des Bindemittels variirt sehr

[redacted]

Kalkiger Sandstein enthält kohlensauren Kalk als Bindemittel. :ommt dazu noch kohlensaure Magnesia, so nennt man ihn dolomitischen andstein. Bei dem mergeligen Sandstein treten kohlensaurer Kalk nd Thon zusammen als Bindemittel auf.

Kieseliger Sandstein (Glaswacke). Die Quarzkörnchen sind durch eine ornsteinartige Masse zu einem sehr festen Gestein verkittet. (Ein kieselig-ıoniges Bindemittel nähert den Sandstein der Grauwacke, s. w. u.)

Eisenschüssiger Sandstein. Das Bindemittel besteht aus Eisenoxyd der Eisenhydroxyd (meist zugleich mit Thon oder Kalk) und ertheilt dem estein eine dunkelgelbe, röthliche bis braunrothe Färbung.

Bituminöser Sandstein. Das Bindemittel ist Asphalt, resp. asphalt-icher Kalk oder Thon.

Wenn ausser Quarzkörnchen noch anderweitige Mineralstückchen in beachtens-erther Menge zugegen sind, ergeben sich u. a.: Glimmersandstein, der bei isserem Glimmergehalt oft etwas schiefrig; — Grünsandstein, welcher durch igemengte Grünerde oder Körnchen von Glaukonit (§ 1215) mehr oder minder tensiv grün gefärbt ist.

Die Sandsteine (in der Lagerung gewöhnlich mit Thonschiefer oder Kalk-ein abwechselnd) bilden sehr beträchtliche Gebirgsmassen mit oft steil zu ıge tretenden Felspartieen. — Die Verwendung des Sandsteins als eines ›r vorzüglichsten Baumateriale u. a. ist genugsam bekannt. Der durch ine Verwitterung sich bildende Boden ist gewöhnlich sehr dürftig.

Conglomerate bestehen aus abgerundeten Stücken (Geröll, Geschieben) gend welchen Minerals oder Gesteins, welche durch ein Bindemittel fest it einander vereinigt sind. Es leuchtet danach ein, dass sie ebenfalls höchst annigfaltiger Art sein können. Man unterscheidet theils nach der Ver-:hiedenheit des Bindemittels, theils nach Grösse und mineralogischer Be-:haffenheit der mit einander verbundenen Stücke; in letzterer Hinsicht spricht ıan z. B. von Quarzconglomerat, Gneissconglomerat, Basaltconglomerat, nd kennt auch gemischte Conglomerate, welche Fragmente verschieden-rtiger Gesteine gleichzeitig einschliessen. Hierher z. B. die

Nagelflue, ein der Hauptsache nach aus stark gerundeten Stücken on Kalkstein und Sandstein, oft auch noch von Grauwacke, Quarz, Granit, erpentin u. s. w. bestehendes und durch eine mergelige Kalksteinmasse gleichsam wie durch Mörtel) zusammengehaltenes Conglomerat. — Auch die ·rauwacke an sich (s. w. u.) nähert sich oft durch Gröberwerden des Korns ›r Conglomeratform.

Breccien unterscheiden sich von Conglomeraten im allgemeinen nur da-ırch, dass sie aus eckigen, scharfkantigen Bruchstücken zusammengefügt nd. Von den sehr mannigfachen Vorkommnissen führen wir als bemerkens-›rth an:

Knochenbreccie, welche neben Kalksteinbruchstücken und Resten von uschelschalen sehr reichlich solche von Knochen und Zähnen vergangener irbelthiere enthält, mehr oder weniger fest zusammengekittet durch ein ›enschüssiges, sandig-thoniges oder sandig-kalkiges Bindemittel. — Feste ›nglomerate sowohl als Breccien sind als Baumaterial verwendbar.

3. Thongesteine.

1243. Sie bestehen aus den meist staubfein zertheilten Verwitterungsrückständen älterer und zumal der feldspathreichen Gesteine. Je nach dem Grad des später wieder gewonnenen Zusammenhangs lassen sich unterscheiden:

a) Nicht (oder unvollkommen) erhärtete Thongebilde.

Hierher die schon früher betrachteten Formen des **plastischen Thons** (Kaolin, Pfeifenthon, Töpferthon, Walkerde etc.), ferner Lehm und gewisse Abarten des Mergels (Löss u. a.). Vergl. § 1210.

b) Eigentliche (d. h. vollständig erhärtete) Thongesteine.

Mergel, dessen dichtere Formen theilweise hierher zu zählen, ist bereits besprochen worden.

Schieferthon, ein ziemlich weiches, mild anzufühlendes, schiefriges Gestein, besteht aus erhärtetem Thon, vermengt mit kleinen Glimmerschüppchen und Quarzstäubchen. Ein sehr gewöhnlicher zufälliger Gemengtheil ist Schwefelkies. Meist hat er durch Beimischung kohliger oder bituminöser Substanzen eine graue bis schwärzliche Farbe; ist Kohle reichlicher beigemengt, so nennt man ihn Kohlenschiefer, bei grösserem Asphaltgehalt Brandschiefer. — Man findet den Schieferthon meist in mit Kalkstein, Sandstein und Kohlenflötzen wechselnden Lagen.

Thonschiefer. Dieses feste und höchst ausgeprägt schiefrige Gestein besteht der Hauptsache nach ebenfalls aus Thon, sehr feinen Glimmerschüppchen und Quarzstäubchen. In Folge innigster Mischung ist es scheinbar ganz homogen und unkrystallinisch. Farbe meist grau, bräunlich oder von kohligen Theilen schwarz. Bruch splitterig oder erdig, von mattem Aussehen. — Genauere mikroskopische Untersuchung hat ergeben, dass der Thonschiefer nicht, wie man früher glaubte, lediglich aus Verwitterungsprodukten zusammengefügt ist, sondern dass er zugleich deutlich krystallinische [redacted]

Alaunschiefer ist ein ebenfalls an kohligen Beimischungen und zu-
h an Schwefelkies reiches Schiefergestein, das für die Gewinnung von
n und Eisenvitriol benutzt wird (§ 708).

Der (gemeine) Thonschiefer bildet eine der verbreitetsten Gebirgsarten,
häufig in schroffen, vielfach zerrissenen Felsmassen zu Tage und gibt
h Verwitterung einen gewöhnlich sehr fruchtbaren Boden.

Grauwacke ist gewissermassen ein Mittelding zwischen Sandstein und
ischiefer. Sie besteht im allgemeinen aus grösseren oder kleineren Frag-
en von Quarz, Kieselschiefer (§ 1198), Thonschiefer und Feld-
th, zum Theil auch aus Glimmerblättchen, fest verbunden durch ein
lig-thoniges Bindemittel. Sind die einzelnen Fragmente von ansehnlicher
se, so nennt man das Gestein „Grauwackeconglomerat"; bei feinerem
i: „feinkörnige" bis „dichte Grauwacke". Diese nähert sich bei vorwal-
em Quarz einem kieselig-thonigen Sandstein; bei Vorwalten des Binde-
ls und stärkerer Glimmereinmischung wird das Gestein zu „Grauwacke-
fer", welcher oft nahezu identisch mit Thonschiefer ist.

4. Tuffe.

1244. Die Tuffe sind theils von Vulkanen ausgeworfene und nachher er-
ete Schlammmassen, theils haben sie sich durch Zusammenschwemmung
mehr oder minder tief greifende Zersetzung loser vulkanischer Auswürf-
(Lavasand, vulkanische Asche, Lapillen, Bimstein etc., § 1240) gebildet.
ind von mässig festem Zusammenhang, theilweise erdig, nähern sich aber
ı Einschliessung gröberer Schlackentheile und Gesteinsbrocken (von
hyt, Basalt u. a.) und stärkere Verfestigung auch zuweilen den Breccien.
In Deutschland sind am bekanntesten der **Trachyttuff** des Sieben-
ges und der

Bimsteintuff (Trass, Duckstein) in der Umgebung des Laacher Sees.
es vornehmlich im Brohlthal massenhaft abgelagerte Material ist eine
n gelblichgraue, fast erdig-lockere Masse, welche zahlreiche Fragmente
Bimstein und Lava, auch Basalt, Thonschiefer und Grauwacke aufweist
hin und wieder Krystalle von Sanidin, Augit, Hornblende etc. einschliesst.
er Trass gibt, mit Kalkbrei vermengt, einen ausgezeichneten Wasser-
el und dient auch zur Herstellung sehr poröser und leichter, freilich
nicht sehr fester Bausteine (sog. Schwemmsteine).

Im weiteren Sinne gebraucht man den Ausdruck „Tuff" auch zuweilen für
weitige Bildungen, und bezeichnet beispielsweise mit Kalktuff einen
ammig-zelligen Kalkstein (§ 1193).

C. Geologisches.

**1245. Dass die Mannigfaltigkeit von Gesteinen, welche dem Erdball seine
nwärtige Gestaltung geben, nicht von Anfang an da war, nicht durch einen Act
ablicklicher und gleichzeitiger Schöpfung hervorgerufen wurde, steht ausser
fel: da wir noch gegenwärtig fortwährend Veränderungen im Mineralreiche wahr-**

nehmen. Freilich ist das, was unter unseren Augen an Gesteinen vergeht und entsteht, vergleichsweise fast verschwindend gegenüber Demjenigen, was seit vorhistorischer Zeit auf uns überkommen ist. Wir können daher — gleichwie über die Entstehung des Erdballes überhaupt — über die Entstehungsweise der einzelnen Gesteine in vielen oder den meisten Fällen nur unsichere Muthmassungen hegen. Mit etwas grösserer Sicherheit lässt sich, gestützt auf vergleichende Beobachtung der Gegenwart, die zeitliche Reihenfolge ermitteln, in welcher verschiedene Gesteine sich bildeten, sowie auch der allgemeinere Zusammenhang nachweisen, welcher zwischen den jüngeren Bildungen und den das Material dazu abgebenden älteren stattfindet. Die hier nur in beschränktem Masse verstatteten Betrachtungen über dieses interessante Thema, auf welches specieller einzugehen der Geologie obliegt (§ 1170), greifen naturgemäss zurück auf die

1246. Muthmassliche Entstehung des Erdballs. Verschiedene, zuvörderst nicht näher zu erörternde Gründe lassen die dermalige Beschaffenheit der Erde (und wohl der übrigen Weltkörper) auf einen allmähligen Erkaltungsprocess zurückführen und leiten weiterhin zu der Annahme, dass die ganze Masse der Erde ursprünglich luftförmig war, einen riesigen glühenden Gas- oder Dunstball repräsentirte. Bei der hierfür nothwendig vorauszusetzenden enormen Hitze waren wahrscheinlich sämmtliche Elemente noch unverbunden mit einander gemischt, und es konnten Verbindungen erst in dem Masse entstehen, als die Gasmasse durch Ausstrahlung in das Weltall allmählig an Wärme verlor (§ 16, Anmerkung). Mit zunehmender Abkühlung trat an Stelle des gasförmigen demnächst (für die Hauptmasse) ein glühend geschmolzener Zustand, und schliesslich umgab sich die Oberfläche der feurigflüssigen Kugel mit einer erstarrten Kruste, die anfangs sehr dünn, sich mehr und mehr nach Innen verstärkte.

Ob das Innerste der Erde auch gegenwärtig noch gluthflüssig sei, ist schwer zu entscheiden, da wir nicht hinlänglich tief in die Erdrinde einzudringen vermögen. Wenn wir stellenweise (durch die Krater der Vulkane) glühend geschmolzene Gesteinsmassen (Lava) aus der Erde hervorquellen sehen, so beweist das noch keineswegs, dass sich das ganze Erdinnere in diesem Zustand befinde; mit grösserer Bestimmtheit spricht für eine solche Annahme die Thatsache, dass man beim Eindringen in die Erde allerorts eine ziemlich gleichmässige Temperatursteigerung wahrnimmt. (Sie beträgt durchschnittlich 1° C. für je 40 m zunehmender

[redacted]

…erworfen. Anfänglich herrschende Formen sterben nach und nach aus, neuen, …lkommneren Platz machend.

1247. **Neptunische Gesteinsbildung; geschichtete Gesteine.** Inzwischen … die Intervention des Wassers wesentliche Abänderungen in der mineralischen …staltung der Erdoberfläche hervorgebracht. Das sich verdichtende Wasser nagt, …ls mechanisch einwirkend, theils (unterstützt durch reichlich vorhandene Kohlen…re) chemisch zersetzend und lösend, fortwährend an dem Gestein, führt Theile …selben hinweg, um an tiefer gelegenen Stellen die Produkte der Zerstörung, …witterung in mannigfaltigster Weise abzulagern, — Vorgänge, wie wir sie ja … unter unseren Augen, wenn auch in relativ kleinem Massstabe sich voll…en sehen. Während die gröberen Trümmer verhältnissmässig bald als Schutt, …s, Geröll u. s. w. niedergelegt werden, gelangen die feiner sandigen und …ammigen Theile naturgemäss weit später zur Ablagerung; vollständig erst in … Mass, als das Wasser selbst zu Ruhe gelangt, d. h. in Seen und Meeren sich …melt.

Da auch die feineren mitgerissenen Theilchen nichts weniger als gleichartig, …ern nach Grösse und spec. Gewicht sehr verschieden sind, so werden sie, mit …eicher Geschwindigkeit in dem ruhenden Wasser zu Boden sinkend, nicht …ogene, sondern schichtenweise gelagerte Absätze erzeugen. Können wir doch …all, wo schlammiges Wasser zur Ruhe kommt, im Kleinen oder Grossen …achten, dass zuvörderst die schwereren und gröberen Sandkörner, dann feinere …ilchen und zuletzt erst die feinsten Theilchen des Thons etc. sich absetzen.

Von den geschichteten Gesteinen dürfen wir mit voller Sicherheit an…men, dass sie in ganz entsprechender Weise zunächst als Schlammmassen ab…gert wurden, die dann im Laufe der Zeit theils einfach erhärteten, theils noch …h irgend welche Einflüsse weiter verändert wurden. Gesteinsarten, welche, … dies für die geschichteten durchweg wohl zutrifft, unter wesentlicher Mit…kung des Wassers entstanden sind, hat man neptunische Bildungen, …tunische Gesteine genannt.

Das Meer, als diejenige Stätte, wo Ablagerungen im grössten Massstabe vor… gehen und gingen, hat zweifellos auch zu der Entstehung der geschichteten …teine am umfassendsten beigetragen. Unter dem enormen Druck des darüber …enden Wassers und z. Th. auch durch chemische Mitwirkung der im Wasser …sten Bestandtheile wurden die anfangs losen Schlammmassen allmählich zu …en Gesteinen verdichtet: loser Sand verfestigte sich zu Sandstein, feinzer…lter Kalk zu Kalkstein; aus thonigen Theilchen und mancherlei feinen Ge…strümmern vermochten sich feste Schichten von Thonschiefer und ähnlichen …einsarten aufzubauen.

Zugegeben also, dass solche und anderweitige Gesteine auf dem Meeresgrunde …bilden konnten — wie kommt es, dass wir dieselben jetzt an Orten vorfinden, …weit und breit vom Meer nichts zu sehen ist? — Einfach genug; mit der …stehung der Meere hat der Erkaltungsprocess der Erde noch keineswegs …en Abschluss gefunden. Die vorhin geschilderten Vorgänge setzen sich unab…ig noch fort: es bilden sich neuerdings Runzeln und Falten, welche hier den …esboden sammt dem darauf abgelagerten Gestein heben, dort eine Senkung … Festlandes und demnächstige Ueberfluthung desselben mit Wasser zu Wege …gen; kurzum, unsere jetzige Abgrenzung von Meer und Continent ist nicht …er dieselbe gewesen, sondern hat im Laufe der Zeiten in mannigfachster Weise …echselt.

Als unwiderlegliche Zeugen vormaliger Anwesenheit des Meeres finden wir …en meisten *Gesteinsschichten* sehr charakteristische Reste theils inzwischen

ausgestorbener, theils gegenwärtig noch existirender Meerbewohner, insbe Abdrücke von Fischen, versteinerte Muscheln etc. — Aus entsprechende kommnissen anderweitiger Art kann ebenso sicher gefolgert werden, das (begreiflich in kleinerem Massstab) Süsswasseransammlungen, Binnense Bildung gewisser Gesteine veranlassten. Man unterscheidet daher ge zwischen Meeres- und Süsswasserbildungen.

Indem, was seinerzeit Festland und vielleicht schon mit Pflanzen und bevölkert war, später wieder unter Wasser gesetzt und mit Schlamm überschüttet ward, ergaben sich weitere und mannigfaltige Bedingungen Entstehung neuer und Umänderung („Metamorphisirung") vorhandener G massen; Bedingungen, welche zugleich das manigfaltige Auftreten org Reste, die Bildung von Stein- und Braunkohlenschichten, von Steinsalzlage wenn auch nicht in jedem Einzelfalle präcis erklärbar, doch im allgemein ständlich machen.

Unregelmässigkeiten der Schichtung. Da in früherer oder Zeit das Meer fast allerorts seinen Einfluss geltend gemacht hat, so ersc begreiflich, dass wir den überwiegenden Theil der Erdoberfläche mit gesch Gesteinen bedeckt finden. — Wie der Augenschein lehrt (und beispielswe deutlich am Thonschiefer wahrzunehmen) verläuft die Schichtung der keineswegs immer horizontal, sondern man trifft oft stark geneigte, fast senkrecht aufgerichtete, oder sonst sehr abnorm erscheinende Schich Es erklärt sich dies dadurch, dass die Hebung der ursprünglich jedenfalls ho abgelagerten Massen, eben weil durch „Runzelung" der Erdrinde hervor nicht gleichmässig stattfand. Als natürliche Folge hiervon mussten die S auf mannigfache Weise gewellt und gefaltet, oder selbst vollständig über ferner — wo nicht genügend biegsam — zerbrochen und gleichsam schollen über einander geschoben werden (Schichtenfaltungen, kippungen, Verwerfungen). Gleichwohl kann in allen diesen Fä Schichtung noch gleichförmig (concordant), d. h. im wesentlichen parall bleiben. Von ungleichförmiger (discordanter) Schichtung spricht ma das Gegentheil stattfindet, wie dies z. B. eintritt, wenn über bereits vor

[redacted]

lich nicht aus, dass manche plutonische Gesteine hinterher noch **Verlerungen** erlitten, bei welchen eindringendes **Wasser**, gewisse Bestandtheile nd oder zersetzend, oder auch wohl neue Stoffe hinzuführend, eine mehr oder der tief eingreifende Rolle gespielt haben mag.

Die Entscheidung darüber, auf welche speciellere Weise die verschiedenen stallinischen Gesteinsarten entstanden sein mögen, beschäftigt eines der schwierig- und streitigsten Kapitel der Geologie, auf welches näher einzugehen hier t der Ort ist. Es mag die Bemerkung genügen, dass die **Basalte, Trachyte** l einzelne andere Gesteine) gegenwärtig so gut wie allseitig als rein plutonische teine anerkannt, und daher wohl ausdrücklich als **vulkanische** oder **Eruptivteine** bezeichnet werden; wogegen man **Gneiss** und **Glimmerschiefer** ganz emein, und vielerseits auch den **Granit** (wie überhaupt fast alle übrigen) als h Mitbetheiligung des **Wassers** mehr oder minder „**metamorphisirte**" Geinsbildungen auffasst.

1249. Geologische Perioden. Ein besonderer Zweig der Geologie, den „historische Geologie" genannt hat, beschäftigt sich mit der Frage, in her **zeitlichen Folge** die Umänderungen, denen die Erde ihre gegenwärtige altung verdankt, stattgefunden haben. So wenig eine auch nur annähernd lässliche Zeitschätzung nach absolutem Mass (Jahren oder Jahrtausenden) lich erscheint, so besitzen wir doch für die Reihenfolge der Vorgänge getige Anhaltspunkte. Als solche dienen hauptsächlich die zahlreichen **Reste Abdrücke von Thieren und Pflanzen**, welche die geschichteten Gesteine egleiten pflegen. Je nachdem diese Ueberbleibsel den Formen der gegenigen Flora und Fauna mehr oder weniger sich nähern, ist man berechtigt ihren jüngern oder ältern Ursprung und damit zugleich auf das relative r der sie einschliessenden Gesteinsmassen zu urtheilen. Da ein näheres Einn auf diesen Gegenstand ohne speciellere Kenntniss der Zoologie, Botanik Paläontologie nicht möglich ist, so kann hier nur eine Andeutung, nicht aber genauere Charakteristik der verschiedenen **geologischen Perioden** und innerhalb derselben entstandenen Gesteinsbildungen (**Formationen**) gegeben len.

1250. Trotz mannigfacher Meinungsverschiedenheiten im einzelnen werden h von den meisten Geologen 5 Hauptperioden festgehalten und in nachstehend ichtlicher Weise nach engeren Perioden gegliedert:

I. Die primitive oder azoische Periode repräsentirt gewissermassen die geschichte der Erde, d. i. einen Zeitraum, da lebende Wesen wegen zu beätlicher Hitze noch nicht existiren konnten. Die wenigen geschichteten Gee, welche wahrscheinlich aus dieser Epoche datiren (Gneiss und Glimmerlefer hauptsächlich) sind zugleich krystallinisch und zeigen keine oder wenigstens e unzweifelhaften organischen Reste.

II. Uebergangsperiode oder paläozoische Periode nennt man den raum, während dessen die ersten lebenden Wesen auftreten. Das noch den aus grössten Theil der Erdoberfläche bedeckende (dementsprechend stellene nur flache) Meer ist hauptsächlich durch gliederlose Thiere, später auch h Fische belebt. Das Festland trägt riesige baumartige Schachtelhalme und nkräuter, welche späterhin zur Bildung von Steinkohlen Veranlassung geben. gesammte Periode zerfällt in folgende Unterabtheilungen:

1) **Die silurische Periode** (Periode der gliederlosen Thiere);
2) **Die devonische** *Periode* (Periode der Fische);

3) Die Kohlenperiode (Periode der Kohlenpflanzen);

4) Die permische Periode (Auch „Dyasperiode", wegen zw charakteristischer Schichtenbildungen, welche aus dieser Periode datiren, ı

III. Die secundäre oder mesosoische Periode ist charakteri das Vorwalten von Amphibien und Reptilien, worunter insbesondere ı reichen Saurier oft colossale Grösse erreichen. Von Pflanzen finden sic sächlich Nadelhölzer und Cycadeen, später auch Palmenarten. Als engere (mit zahlreichen Unterabtheilungen) gehören hierher

1) Die Triasperiode; 2) Die Juraperiode; 3) Die Kreideperi

IV. In der tertiären oder känosoischen Periode finden sic zahlreiche Säugethiere, worunter sehr grosse Dickhäuter, und die Vegetat auf hoch entwickelter Stufe. Sie zerfällt in einen älteren und einen Zeitraum nämlich: 1) die eocäne; 2) die neogene Periode.

V. Die quartäre Periode umfasst der Hauptsache nach unser wärtige Flora und Fauna, mit Ausnahme einzelner inzwischen ausge Species (Mammuth, Höhlenbären etc.). In dieser — bis zur Gegenw erstreckenden — Periode erscheint das Menschengeschlecht. Man unte die vorhistorische Diluvialperiode von der die neueren und allerneues räume umfassenden Alluvialperiode.

1251. Formationen. Die innerhalb der verschiedenen Perioden abg Schichtencomplexe werden Formationen (auch wohl „Systeme") genann gleicher Weise bezeichnet, wie die Perioden selbst. Ehe wir zu einer ku trachtung der wichtigsten Formationen übergehen, mögen folgende al Bemerkungen vorausgeschickt sein.

1) Da (wie wir dies noch gegenwärtig beobachten) jederzeit Bedi vorhanden waren für die Entstehung verschiedenartiger Gesteine, so eine „Formation" nicht etwa eine einzelne Gesteinsart, sondern oft s schiedene. (Die Steinkohlenformation z. B. besteht keineswegs ganz o nur vorwiegend aus Steinkohlen, sondern führt ihren Namen nur dessh

[redacted]

5) Die Art der Verbreitung der verschiedenen Formationen über die Erdfläche kann nach alledem nicht allgemein und vorweg gefolgert, sondern sie a durch möglichst zahlreiche Einzelbeobachtungen festgestellt werden. Hülfstel dazu gewähren die geologischen „Aufschlüsse", d. h. Oertlichkeiten, wolst, sei es durch natürliche Vorgänge, sei es durch menschliche Thätigkeit (Bergl, Eisenbahndurchstiche etc.) Gesteine blosgelegt wurden. — Die Erfahrungen r die Flächenausbreitung der Formationen verdeutlicht man sich durch geosche („geognostische") Karten; die Reihenfolge und Mächtigkeit der einzelnen mationen zu versinnlichen, dienen Profilzeichnungen.

6) Die eruptiven, oder allgemeiner gesprochen: die Massengesteine können, sie die geschichteten in unregelmässiger Weise durchbrechen, in das System Formationen nicht eingereiht werden.

Uebersicht der wichtigsten Formationen.

I. Primitive oder azoische Formationen.

1252. Sie lagern als älteste Produkte der Meeresthätigkeit auf der Erstargskruste der Erde wahrscheinlich unmittelbar auf, ohne dass es bis jetzt ngen wäre, bis zu dieser Grenze vorzudringen. Sie zeigen keine (sicheren) te organischer Wesen; Kohlenstoff findet sich als Graphit vor. — Man unteridet:

1) **Die Gneissformation** (Urgneissformation, laurentinische F.), welche ptsächlich aus Gneiss (stellenweise übergehend in Granit) besteht, und — im meinen darüber lagernd —

2) **Die krystallinische Schieferformation** (huronische F.), welche Glimschiefer und Thonschiefer als Hauptgesteine umfasst. — Als begleitende n in beiden Formationen krystallinischer Kalkstein, Dolomit, Quarzit, Serin und Graphit auf; auch finden sich, zumal in der Schieferformation, zahlre Erzlagerstätten.

II. Paläozoische oder Uebergangsformationen.

1253. Sie enthalten als vorherrschende Gesteine Thonschiefer, Sandn, Grauwacken und Conglomerate. Die einzelnen Glieder dieser Gruppe zeichnen sich mehr durch die Art der hier zum erstenmal reichlich auftreten- Versteinerungen, als durch ihren petrographischen Charakter, welcher je nach Bildungsgebiet oft wesentlich wechselt.

1) **Die silurische Formation** *) enthält ausser den oben genannten oft vorchend Kalkstein, in untergeordnetem Masse Quarzit, Kieselschiefer, Alaunfer, Mergel und Dolomit und ist oft reich an Erzlagern. Pflanzenreste n sich wenig, dagegen zahlreiche Schalthiere.

2. **Die devonische Formation** **) kommt petrographisch der vorigen fast h. Als Versteinerungen finden sich zahlreiche Fische, sowie zum erstenmal e von Coniferen und anderen Gefässpflanzen. Vereinzelt und sparsam zeigen bereits Anthracit und Steinkohle, wohingegen die grossartigen Petroleumen Pennsylvaniens meist aus devonischem Sandstein entspringen.

---

*) So benannt nach dem Land der alten Siluren: dem heutigen Shropshire ngland, woselbst diese Formation zuerst genauer studirt wurde.
**) Nach der englischen Grafschaft Devonshire.

3. **Die Steinkohlenformation** führt ihren Namen, weil in ihr die h
sächlichsten Ablagerungen verkohlter Pflanzenreste vorkommen. Auch die son
Gesteine dieser Formation (Schieferarten, Sandstein, Kalkstein etc.) sind
häufig von kohligen und bituminösen Stoffen durchdrungen und dunkel ge
Von dem Thierreich entstammenden Resten findet man hin und wieder
Saurier. — Man unterscheidet eine „obere" oder „produktive" Steinkohl
mation, welche fast immer Sandstein als Hauptgestein führt, und eine „unt
welche entweder vorwiegend durch Kalkstein (Kohlenkalk), oder durch C
merate gebildet wird.

Diese wechselnde Beschaffenheit der unteren Abtheilung lässt sich, den
achteten Versteinerungen und anderen Anhaltspunkten zufolge, darauf z
führen, dass hier theils Meeres-, theils Binnenwasserbildungen vor
Die von Conglomeraten begleiteten Binnenbildungen repräsentiren nur k
Becken (so z. B. in Schlesien und Sachsen). Die durch Kohlenkalk char
sirten grösseren Steinkohlengebiete Westphalens und Rheinlands, sowie die
von England und Belgien sind Meeresbildungen.

4. **Die permische Formation****) (Dyas) sondert sich in zwei sch
schiedene Abtheilungen:

a) Das Rothliegende (Rothes Todtliegende), die zu unterst gelage
theilung, setzt sich hauptsächlich aus Conglomeraten und Sandsteinen zus
welche, weil häufig von rother Farbe und arm an Versteinerungen wie Er
obigen Namen veranlasst haben. — Der darüber gelagerte

b) Zechstein besteht wesentlich aus Kalksteinen (mit Dolomit,
Gyps), deren zahlreiche Muschelversteinerungen für eine entschieden
Bildung sprechen. Die Grenze zwischen Rothliegendem und Zechstein w
wöhnlich durch einen an bituminösen Substanzen und Kupfererzen reichen
schiefer gebildet, den man unter der Bezeichnung Kupferschiefer frü
selbsständiges Formationsglied betrachtete, jetzt aber dem Zechstein zuzäh

III. Secundäre oder mesozoische Formationen.

[redacted]

Hauptmuschelkalk lagert eine aus Dolomit, dolomitischem Mergel, Anhydrit, und Steinsalz bestehende Gruppe, in welcher letzteres oft so reichlich vertreten lass man die gesammte Trias wohl auch als „Steinsalzformation" bezeichnet.

c) Das oberste Glied der Trias wird Keuper genannt. Der Keuper, je nach okalen Bildungsstätte sehr wechselnd, weist im allgemeinen zu unterst und t Sandstein mit ziemlich viel pflanzlichen Versteinerungen (Schachtelhalmen) In den Zwischenlagen befinden sich von kleineren Kohlenflötzen begleitete frige Letten (Lettenkohle), und darüber sehr mannigfach wechselnde Mergel, nan gewöhnlich als Gruppe des „bunten Mergels" zusammenfasst. Einzelne n des Keupers, die sogen. „Bonebed"-Lagen (d. h. Knochenlagen) sind öfter reich an Knochen, Zähnen, Schuppen und Koprolithen von Fischen und iern.

2) **Die Juraformation** wird so genannt, weil sie in verschiedenen Theilen Juragebirges vorzüglich entwickelt ist. Uebrigens ist diese Formation eine allerverbreitetsten und mannigfaltigst gegliederten. Sie ist ausnehmend reich Petrefacten, enthält Kalkstein in grössten Massen und nächstdem Sandstein, el und Thongesteine — zweifellos fast durchweg als Niederschläge des es. Man unterscheidet zunächst drei grössere Gruppen: „schwarzen Jura"), „braunen Jura" (Dogger) und „weissen Jura" (Malm).

a. Der Lias, schwarzer Jura genannt, weil die betreffenden Gesteine i bituminöse Stoffe auffallend dunkel gefärbt erscheinen, schliesst stellenweise kohlenflötze, besonders aber eine höchst mannigfaltige Meeresfauna und iter colossale Saurier (Ichtyosaurus, Plesiosaurus u. a.) ein.

Der untere Lias besteht hauptsächlich aus Sandstein, sandig-thonigen und bituminösen Kalksteinen, welche von dunklen Thonen und Mergeln bedeckt werden.

Der mittlere Lias enthält meist bläulich- oder gelblich-graue, seltener dunkel gefärbte Mergel- und Thonlager.

Der obere Lias besteht vorwaltend aus sehr asphaltreichen und daher dunklen Schiefern. — Schärfere Unterscheidungen, als sie die ziemlich wechselnde Gesteinsbildung gewährt, ergeben sich aus den diesen verschiedenen Schichten eigenthümlichen Versteinerungen.

b. Der braune Jura oder Dogger zeigt vorwiegend bituminöse Thoneisenschüssige Sandgesteine von hell- bis dunkelbrauner Farbe; in anderen ngsgebieten überwiegen die Kalksteine.

c. Der weisse Jura oder **Malm** enthält vorwiegend hellfarbene Kalksteine Mergel, häufig auch Dolomit, wogegen Sandstein und Thon mehr zurück- ı. — Auch bei dem braunen und weissen Jura unterscheidet man, hauptıch nach den charakteristischen Versteinerungen, je dreierlei (untere, mittlere obere) Schichtenfolgen oder Etagen. —

1. Den bisher genannten Gliedern der Jura schliesst sich als viertes und tes, aber nur an wenigen Localitäten (im südlichen England, auch stellenan der Weser) auftretendes die sogen. Wealdenformation an, welche sächlich Thon, Sand- und Kalksteine, zuweilen auch Steinkohlen führt, und vorhandenen Versteinerungen zufolge als eine Süsswasserbildung angesehen en muss.

3) **Die Kreideformation** führt ihren Namen, weil hauptsächlich in dieser Ablagerungen von Kreide beobachtet werden; nicht als ob sie vorwiegend Kreide bestände, oder allerorts solche enthielte, was beides durchaus nicht der Der petrographische Charakter der Kreideformation ist vielmehr ein so selnder, dass fast allein die sehr reichlich vorhandenen Versteinerungen für

diese Formation und ihre Unterabtheilungen entscheidende Merkmale abgeben. Doch kann im allgemeinen gesagt werden, dass Sandstein- und Kalkablagerungen sehr vorwiegen, Mergel und Thon mehr zurücktreten. Der Sandstein findet sich hauptsächlich als Grünsandstein (England) oder Quadersandstein (Norddeutschland). Der Kalkstein kommt unter sehr mannigfacher Gestalt vor: zum Theil als festes Gestein mit plattenförmiger Absonderung (Plänerkalk im nördlichen Deutschland); verhältnissmässig viel seltener ist (wenigstens bei uns) die wirkliche Kreide mit ihren charakteristischen Feuersteineinschlüssen. In Deutschland ist die Kreideformation überhaupt nur spärlich entwickelt, im Vergleich zu ihrer sehr mächtigen Ausdehnung in Frankreich und England.

IV. Tertiäre oder känozoische Formationen (Molasseformation)

1255. Die Gesteinsbildungen der Tertiärperiode unterscheiden sich von den vorhergehenden durch im allgemeinen geringere Festigkeit, sodann aber und wesentlich durch das Auftreten von Versteinerungen höher entwickelter, schon den gegenwärtigen sich nähernder und theilweise damit identischer Pflanzen- und Thierformen. Unter den Thierresten spielen solche von Säugethieren, unter den pflanzlichen solche von Laubhölzern zum ersten Mal eine bedeutende Rolle (§ 1250).

Die tertiären Bildungen, unter denen sowohl Meeres- als Süsswasserbildungen vertreten sind, stellen sich gewöhnlich in Form mehr oder weniger ausgedehnter Becken dar, deren petrographische Anordnung so überaus wechselt, dass sich etwas allgemeines darüber schwer aussagen lässt. Es kann dies nicht befremden, wenn man erwägt, dass die tertiären Gebilde, als relativ losere Ablagerungen, zerstörenden und umändernden Einflüssen in sehr erheblichem Grade ausgesetzt sein mussten. In der Tertiärformation sehr allgemein vorherrschend sind lockerer Sand und plastischer Thon; als zusammenhängende (aber, wie gesagt, nie sehr feste) Gesteinsmassen kommen gewisse Arten von Sandstein*) und Conglomeraten, Thonschiefer, Mergel und Gyps in Betracht, dazu oft bedeutende Lager von Steinsalz und Braunkohle. — Eine genauere Charakteristik der verschiedenen Glieder dieser Gruppe, deren ältere man als eocäne den neueren oder neogenen Bi

[redacted]

bedecken weit ausgedehnte Niederungen (z. B. den grössten Theil des nördlichen Deutschlands, Holland etc.) und die meisten grösseren Flussthäler in sehr beträchtlicher Mächtigkeit. In die diluviale Periode fällt auch wohl ptsächlich die Wanderung der „erratischen Blöcke" (§ 1236), die sich höchst urscheinlich — bei damals ganz abweichend klimatischen Verhältnissen — unter wirkung von Eis in einer Weise vollzog, wie wir ähnliches noch jetzt bei tschern beobachten (§ 1180).

Die im Diluvium sehr reichlich vertretenen Reste von Thieren gehören z. Th. n solchen an, die jetzt bereits ausgestorben sind. Theilweise vielleicht der tiärperiode entstammend, mögen sie späterhin weggeschwemmt und in neuen agerungen niedergelegt worden sein. So trifft man fast durch das ganze viale Gebiet, in Lehm oder Kies eingebettet, stellenweise Knochen und Zähne Mammuths (Elephas primigenius) und anderer sehr grosser Säugethiere. kwürdig sind ferner die zumal in Kalkstein und Dolomit vorkommenden ochenhöhlen, woselbst Knochen, Zähne und Koprolithen (zumeist von vorigen Raubthieren: Höhlenbären, Hyänen etc.) in enormer Anzahl theils regellos heinander gehäuft, theils durch ein mineralisches Bindemittel zu Knochencie verkittet (§ 1242), sich vorfinden.

2) **Alluvium** nennt man den Inbegriff der allerjüngsten Gebilde, d. h. solcher, en Entstehung das Menschengeschlecht zum Zeugen hatte und noch hat. Sie ten hauptsächlich auf der mechanisch zerstörenden Wirkung des Wassers, ches von Gebirgshängen, Flussufern etc. Theile mit fortreisst, um dieselben igneten Orts später wieder abzusetzen.

Dadurch, dass die gröberen resp. schwereren Trümmer zuvörderst sich absen, erklärt sich u. a. die Entstehung der sogen. „Seifen", d. h. edle Metalle, wisse Erze und Edelsteine führender Sand- oder Kieslager.

Wo grosse Flüsse mit schwachem Gefäll in das Meer einmünden, entstehen rch Ablagerung gewaltiger Schlammmassen die Deltabildungen, welche zur allmähliger Zurückdrängung des Meeres zur Vergrösserung des Continents tragen, und gewöhnlich durch hohe Fruchtbarkeit ausgezeichnet sind. (Delta Nils, Rheins etc.) Deltabildung im Kleinen beobachtet man auch an kleineren ssen und Bächen, sobald sie in ruhendes oder langsamer fliessendes Wasser einaden.

Entsprechend dem fliessenden Wasser, und oft noch energischer eingreifend, kt auch das Meer. Durch den Anprall der Wogen werden zumal die steileren sten fortwährend unterwühlt und benagt, so dass sich das Land allmählig verert. Andererseits trägt — an flachen Gestaden — das Meer (wenn auch zulen in unwillkommener Weise) wieder zur Neubildung von Land bei, indem andmassen auswirft, die durch den Wind theilweise landeinwärts geführt, u. a. Entstehung der Dünen veranlassen. — Die Bildung fester Gesteine, die auf Grunde des Meeres durch Verhärtung von Schlamm u. s. w. ohne Zweifel n jetzt noch erfolgt, entzieht sich mit vereinzelten Ausnahmen unserer directen bachtung. Ersichtliche Meeresbildungen, die noch gegenwärtig sich fortsetzen, en wir dagegen in den (besonders im stillen Ocean) durch die Thätigkeit Kalk ndernder Polypen aufgebauten Korallenriffen.

Von Süsswasserbildungen der Gegenwart mögen noch erwähnt sein die ktuff- und Tropfsteingebilde (§ 1193), welche aus sauren kohlensauren k enthaltendem Wasser in dem Mass sich erzeugen, als die ruhende oder herabfende Lösung Kohlensäure verliert. — Zumal in der Umgebung heisser llen erzeugt sich der Kieselsinter (§ 1200). — Aus eisenhaltigem Wasser n sich oft in kürzester Frist Ablagerungen von Ocker, und ebenso kann die

Bildung des Raseneisensteins (§ 1213) gleichsam mit Augen verfolgt werde
Aehnliches gilt von der Entstehung des Torfs (§ 1184).

1257. Das bedeutsamste Ergebniss geologischer Vorgänge der jüngsten gegenwärtigen Zeit ist indessen

Die Damm- oder Ackererde,

„Ackerkrume", oder wie man schlechtweg sich ausdrückt: der „Boden". Boden, welcher (wofern nicht besondere Umstände seiner Bildung und Ans lung entgegenstanden) als oberste, lockere oder doch wenig Zusammen bietende, dabei gewöhnlich nicht allzu mächtige Schicht alles sonstige Ge überlagert, ist ein überaus wechselndes Gemenge von Zertrümmerungs- und setzungsprodukten der verschiedenartigsten Gesteine. Daneben enthält er seltenen Ausnahmen — bald reichlich, bald weniger reichlich — Reste organi Substanzen im Zustand mehr oder minder weit fortgeschrittener Zersetzung (Hu

Eingehendere Erörterung der allgemeinen Eigenschaften des Bodens un besonderen Eigenthümlichkeiten verschiedener Bodenarten ist Aufgabe speciellen Wissenschaft (Bodenkunde). Hier mag es genügen, wenn wir — Hinweis auf frühere Andeutungen — unsere Betrachtungen abschliessen mit kurzen Zusammenstellung der wichtigsten Bodenarten.

1258. Da die organischen Beimischungen des Bodens (Humussubsta für die Unterscheidung insofern unwesentlich sind, als jedweder Boden unter geeigneten Bedingungen (§ 1185) zu einer „humosen" Bodenart werden ka gründen wir unsere Eintheilung lediglich auf die mineralische Beschaf heit, und müssen zugleich die Bemerkung vorausschicken, dass auch diese, zahllose Uebergänge darbietend, eine vollkommen scharfe Abgrenzung nich lässt. Das weitere erhellt aus der nachfolgenden Uebersicht:

I. Ursprüngliche Böden.

Man bezeichnet als solche diejenigen Böden, welche sich durch Verwitt
[redacted]

II. Verschwemmte Böden.

ıen finden sich nicht mehr einem bestimmten Muttergestein aufgelagert, l durch Anschwemmung der Gesteinstrümmer und Verwitterungsıtstanden, woraus vorweg zu folgern ist, dass sie eine grosse Mannigıd vielfache Uebergänge aufweisen müssen.

ıd- und Kiesböden. Sie bestehen ausschliesslich oder sehr vorwaltend hwemmtem Kies oder Sand, und erscheinen entweder sehr lose („loser Sandboden"), oder in Folge mineralischer oder humoser Vermischung ımenhängender („bündiger Sandboden").

ımböden bestehen aus Sand und Thon mit unwesentlichen oder doch beträchtlichen Mengen von Kalk und werden unterschieden als: „Geıdreicherer) Lehmboden", „Thoniger Lehmboden" („schwerer Thon:alklehmboden" („Lössboden") etc.

rgelböden enthalten vorwiegend Thon und Kalk mit gar keiner oder ıeter Sandbeimischung. Beispiele: „Kalkmergelboden", „Thonmergel-ındmergelboden".

Die **Fruchtbarkeit** des Bodens hängt von so vielerlei Umständen ı summarischer Ausspruch darüber, welche der vorstehend verzeichneten die günstigste sei, ganz unzulässig erscheint. *) Immerhin aber ist ıss der mineralischen Abkunft eines Bodens von hoher Wichtigkeit, da ch des Gehaltes an Pflanzennährstoffen sowohl, wie hinsichtlich tragsfähigkeit beeinflussenden physikalischen Eigenthümlichkeiten ən Fall die weitgreifendsten Schlussfolgerungen zulässt. Ueber verlie Fruchtbarkeitsbedingungen des Bodens betreffende Erwägungen sei § 723; 1152; 1186 verwiesen.

---

in der Praxis u. a. befolgten Qualitätsunterscheidungen: als „Weizen-, Gersteboden" etc. sind von dem mineralischen Grundcharakter des weiten Grenzen ganz unabhängig.

Tabellen.

A. Uebersicht der zur Zeit sicher bekannten Elemente,

nebst Angabe des chemischen Zeichens, Atomgewichts und der Werthigl

Die hier gegebenen Zahlenausdrücke bezeichnen die Werthigkeit der I mente, wie sie in den einfacheren Verbindungen und speciell dem Wass (resp. den Halogenen) gegenüber sich äussert (§ 39). — Wo zwei Zahlen g geben, bezeichnet die erste das Verhalten des betreffenden Metalles in se Oxydul-, die zweite in den Oxydverbindungen (s. § 737 u. a.). — Uebrigens w bezüglich des Wechsels der Werthigkeit § 915.

	Zeichen	Atomgewicht	Werthigkeit		Zeichen	Atomgewicht	
Aluminium	Al	27,4	III	Natrium	Na	23	
Antimon	Sb	122	III	Nickel	Ni	58	[illegible]
Arsen	As	75	III	Niobium	Nb	95	
Baryum	Ba	137	II	Osmium	Os	200	
Beryllium	Be	9,3	II	Palladium	Pd	106	[illegible]
Blei	Pb	207	II	Phosphor	P	31	[illegible]
Bor	B	11	III	Platin	Pt	198	[illegible]
Brom	Br	80	I	Quecksilber	Hg	200	[illegible]
Cadmium	Cd	112	II	Rhodium	Rh	104	
Cäsium	Cs	133	I	Rubidium	Rb	85,4	
Calcium	Ca	40	II	Ruthenium	Ru	104	
Cerium	Ce	140	III	Sauerstoff	O	16	
Chlor	Cl	35,5	I	Schwefel	S	32	
Chrom	Cr	52,2	II;III	Selen	Se	79	
Didym	Di	147	III	Silber	Ag	108	

[redacted]

r Gehaltsbestimmung einiger Säuren etc. nach ihrem specif. Gewicht.

:if. Gewicht einer Flüssigkeit lässt sich ermitteln durch Wägung in von bekanntem Rauminhalt (beispielsweise genau 10 oder 100 g rs fassend). — Rascher erfährt man es durch Eintauchen passend nkspindeln (Aräometer, Densimeter), deren Theilung das specifische eder unmittelbar abzulesen, oder mit Hülfe von Reductionstabellen gestattet. Letztere, mit willkürlicher Scala versehene Instrumente weniger zweckmässig, aber wegen wohlfeilerer Herstellung in der vielfach gebräuchlich; so insbesondere das Aräometer von Baumé. daher voraus eine

le zur Umwandlung der Aräometeranzeigen nach Baumé in Spec. Gewichts-Angaben.

aben unter (a) beziehen sich auf die Grade des Instruments, wie es , die unter (b): wie es für leichtere Flüssigkeiten als Wasser benutzt gleichstemperatur 15,5° C.

cif. Gewicht		Grad Baumé	Specif. Gewicht		Grad Baumé	Specif. Gewicht	
	(b)		(a)	(b)		(a)	(b)
0	—	26	1,2182	0,9007	52	1,5583	0,7756
9	—	27	2285	8951	53	5752	7714
9	—	28	2390	8896	54	5925	7674
1	—	29	2497	8842	55	6101	7633
3	—	30	2605	8788	56	6282	7593
6	—	31	2716	8735	57	6467	7554
1	—	32	2828	8683	58	6656	7515
6	—	33	2943	8632	59	6849	7476
3	—	34	3059	8580	60	7047	7438
1	—	35	3177	8530	61	7250	7399
0	1,0000	36	3298	8480	62	7457	7362
0	0,9931	37	3421	8431	63	7669	—
1	9864	38	3546	8382	64	7888	—
3	9797	39	3674	8334	65	8111	—
7	9731	40	3804	8287	66	8340	—
2	9666	41	3937	8239	67	8574	—
9	9603	42	4072	8193	68	8815	—
6	9539	43	4210	8147	69	9062	—
5	9477	44	4350	8102	70	9316	—
6	9416	45	4493	8057	71	9577	—
8	9355	46	4640	8013	72	9844	—
1	9295	47	4789	7969	73	2,0119	—
6	9236	48	4941	7925	74	0402	—
3	9177	49	5097	7882	75	0693	—
1	9120	50	5255	7839	76	0992	—
?	9063	51	5417	7797	77	1301	—

Gehalt einer wässrigen an wirklicher Schwefelsäure (SO_4H_2)
bei verschiedenem specif. Gewicht.
(Nach Bineau, für die Temp. 15° C.)

Spec. Gew.	Schwefelsäure. pCt.	Spec. Gew.	Schwefelsäure. pCt.	Spec. Gew.	Schwefelsäure. pCt.	Spec. Gew.	Schwefelsäure. pCt.	Spec. Gew.
1,843	100	1,734	80	1,501	60	1,306	40	1.144
842	99	722	79	490	59	298	39	136
841	98	710	78	480	58	289	38	129
840	97	698	77	469	57	281	37	121
838	96	686	76	459	56	272	36	114
837	95	675	75	448	55	264	35	106
836	94	663	74	438	54	256	34	098
834	93	651	73	428	53	248	33	091
831	92	639	72	418	52	239	32	083
827	91	637	71	408	51	231	31	076
822	90	615	70	398	50	223	30	068
816	89	604	69	389	49	215	29	061
809	88	592	68	376	48	207	28	054
802	87	580	67	370	47	198	27	046
794	86	578	66	361	46	190	26	039
786	85	557	65	351	45	182	25	032
777	84	545	64	342	44	174	24	026
767	83	534	63	333	43	167	23	019
756	82	523	62	324	42	159	22	013
745	81	512	61	315	41	152	21	006

Gehalt einer wässrigen an wirklicher Salpetersäure (NO_3H)
bei verschiedenem specif. Gewicht.
(Nach Ure, für die Temperatur 15° C.)

Spec. Gew.	Salpetersäure. pCt.	Spec. Gew.	Salpetersäure. pCt.	Spec. Gew.	Salpetersäure. pCt.	Spec. Gew.	Salpetersäure. pCt.	Spec. Gew.

[redacted]

lt der wässrigen Salzsäure an reinem Chlorwasserstoff (HCl) bei verschiedenem specif. Gewicht.
(Nach J. Kolb, für die Temp. 15° C.)

Chlorwasserstoff pCt.	Spec. Gew.	Chlorwasserstoff pCt.	Spec. Gew.	Chlorwasserstoff pCt.	Spec. Gew.	Chlorwasserstoff pCt.	Spec. Gew.	Chlorwasserstoff pCt.
0,1	1,052	10,4	1,108	21,0	1,161	32,0	1,195	39,0
1,5	060	12,0	116	23,1	166	33,0	199	39,8
2,9	067	13,4	125	24,8	171	33,9	1,205	41,2
4,5	075	15,0	134	26,6	175	34,7	210	42,4
5,8	083	16,5	143	28,8	180	35,7	212	42,9
7,3	091	18,1	152	30,2	185	36,8		
8,4	1,100	19,9	157	31,2	190	37,9		

Gehalt des Salmiakgeists an Ammoniak (NH_3) bei verschiedenem specif. Gewicht.
(Nach Carius, für die Temp. 14° C.)

Ammoniak pCt.	Spec. Gew.	Ammoniak pCt.	Spec. Gew.	Ammoniak pCt.	Spec. Gew.	Ammoniak pCt.	Spec. Gew.	Ammoniak pCt.
35	0,9026	28	0,9221	21	0,9449	14	0,9709	7
34	9052	27	9251	20	9484	13	9749	6
33	9078	26	9283	19	9520	12	9790	5
32	9106	25	9314	18	9556	11	9831	4
31	9133	24	9347	17	9593	10	9873	3
30	9162	23	9380	16	9631	9	9915	2
29	9191	22	9414	15	9670	8	9959	1

Gehalt des wässrigen an absolutem Alkohol bei verschiedenem specif. Gewicht.
(In Volumprocenten nach Tralles, für die Temp. 15,6° C.)

Alkohol pCt.	Spec. Gew.	Alkohol pCt.	Spec. Gew.	Alkohol pCt.	Spec. Gew.	Alkohol pCt.	Spec. Gew.	Alkohol pCt.
1	0,9741	21	0,9494	41	0,9104	61	0,8603	81
2	9731	22	9478	42	9082	62	8575	82
3	9720	23	9461	43	9059	63	8547	83
4	9710	24	9444	44	9036	64	8518	84
5	9700	25	9427	45	9013	65	8488	85
6	9689	26	9409	46	8989	66	8458	86
7	9679	27	9391	47	8965	67	8428	87
8	9668	28	9373	48	8941	68	8397	88
9	9657	29	9354	49	8917	69	8365	89
10	9646	30	9335	50	8892	70	8332	90
11	9634	31	9315	51	8867	71	8299	91
12	9622	32	9295	52	8842	72	8265	92
13	9609	33	9275	53	8817	73	8230	93
14	9596	34	9254	54	8791	74	8194	94
15	9583	35	9234	55	8765	75	8157	95
16	9570	36	9213	56	8739	76	8118	96
17	9559	37	9192	57	8712	77	8077	97
18	9541	38	9170	58	8685	78	8034	98
19	9526	39	9148	59	8658	79	7988	99
20	9510	40	9126	60	8631	80	7938	100

C. Zur Bestimmung des Gehaltes der Kartoffeln an Trockensubstanz und Stärke

aus dem specif. Gewichte der Knollen (§ 1069).

(Nach Märcker, Landw. Versuchsstationen, Jahrgang 1880, Bd. 25, S. 1071.)

Specif. Gewicht	Trocken-substanz pCt.	Stärke-mehl pCt.	Specif. Gewicht	Trocken-substanz pCt.	Stärke-mehl pCt.	Specif. Gewicht	Trocken-substanz pCt.	Stärke-mehl pCt.
1,080	19,7	13,9	1,107	25,5	19,7	1,134	31,3	25,5
081	19,9	14,1	108	25,7	19,9	135	31,5	25,7
082	20,1	14,3	109	25,9	20,1	136	31,7	25,9
083	20,3	14,5	1,110	26,1	20,3	137	31,9	26,1
084	20,5	14,7	111	26,3	20,5	138	32,1	26,3
085	20,7	14,9	112	26,5	20,7	139	32,3	26,5
086	20,9	15,1	113	26,7	20,9	1,140	32,5	26,7
087	21,2	15,4	114	26,9	21,1	141	32,8	27,0
088	21,4	15,6	115	27,2	21,4	142	33,0	27,2
089	21,6	15,8	116	27,4	21,6	143	33,2	27,4
1,090	21,8	16,0	117	27,6	21,8	144	33,4	27,6
091	22,0	16,2	118	27,8	22,0	145	33,6	27,8
092	22,2	16,4	119	28,0	22,2	146	33,8	28,0
093	22,4	16,6	1,120	28,3	22,5	147	34,1	28,3
094	22,7	16,9	121	28,5	22,7	148	34,3	28,5
095	22,9	17,1	122	28,7	22,9	149	34,5	28,7
096	23,1	17,3	123	28,9	23,1	1,150	34,7	28,9
097	23,3	17,5	124	29,1	23,3	151	34,9	29,1
098	23,5	17,7	125	29,3	23,5	152	35,1	29,3
099	23,7	17,9	126	29,5	23,7	153	35,4	29,6
1,100	24,0	18,2	127	29,8	24,0	154	35,6	29,8
101	24,2	18,4	128	30,0	24,2	155	35,8	30,0

[redacted]

Alphabetisches Register.

A.

re 636.
ıgc 466. 475.
ze 267. 277. 280.
201.
534.
ng 732.
27.
sbänder 239.
sspectrum 238.
svermögen des Bo-
28. 341.
391.
'd 539.
535. 536.
5.
· 526.
.
·id 535.
26. 543. 544.
roxyd 535.
erstoff 538.
711.
trin 608.
er 33.
Ackerkrume 740. 754.
ehung derselben 94.
rptionsvermögen der-
n 341.
22.
e 562. 565.
13.
542.
aldehyd 543.
rodukte 576.
e 546. 550.
.
e 561.
ız,Aequivalente 25.26.
616.
16.
. 506.
nzol 592.
.
schte 519.
nmengesetzte 516.
ıng 514.
act 669.
e Oele 631.
en 516.
efelsäure 517.
saures 527.
aures 550.
phorsaures 517.
tersaures 516.
rigsaures 516.
'elsaures 517.

Aethylacetamid 586.
— -äther 514.
— -alkohol 508.
— -benzol 576.
— -bromid 518.
— -chlorid 518.
— -dimethylbenzol 576.
Aethylen 227. 484. 540.
Aethylenäther 545.
— -alkohol 545.
— -chlorid 540.
— -diamin 545.
— -glycol 545.
— -hydroxyd 545.
— -oxyd 545.
Aethylenreihe 540.
— Derivate derselben 540.
— Structurverhältnisse derselben 484.
Aethylensulfid 545.
Aethylhydrosulfid 516.
— -hydroxyd 508.
— -jodid 518.
— -mercaptan 516.
— -oxalsäure 550.
— -oxyd 514.
— -schwefelsäure 517.
— -sulfid 516.
— -toluole 576.
— -wasserstoff 504. 506.
Aetzbaryt 319.
— -kali 263.
— -kalk 303.
— -lauge 264.
— -natron 279.
— -stein 264.
Affiniren des Goldes 425.
Affinität 7.
Aggregatzustände 12. 26.
Aktinolith 718.
Alabaster 703.
Alanin 537.
Alaun 270. 333. 709.
— basischer 333.
— gebrannter 333.
— kubischer 334.
— römischer 334.
Alaune 333. 334.
Alaunerde 329. 334.
— -mehl 333.
— -schiefer 333. 338. 743.
— -stein 333. 709.
Albit 335. 713.
Albumin 644.
Albuminate 641. 646.
Albuminoïde 652.
Aldehyd 539.
Aldehydammoniak 539.
Aldehyde, aromatische 585.
— der Aethylengruppe 543.
— der Fettsäuren 538.

Aldehydgrün 579.
Alfenide 377.
Algarothpulver 204.
Alizarin 595. 628.
Alizarintinte 618.
Alkalialbuminate 646.
Alkalien 292. 701.
— Wirkung derselben auf organische Stoffe 497.
Alkalimetalle 292.
Alkalimetrie 292.
Alkaloïde 618.
Alkohol 508.
— absoluter 511.
— höchst rectificirter 510.
— Gehaltsbestimmung nach dem spec. Gewicht 759.
Alkoholate 523.
Alkohole 507.
— Structur derselben 485.
— aromatische 580. 584.
— einatomige der Aethylenreihe 541.
— einatomige der Methanreihe 508.
— zweiatomige 545.
— dreiatomige 552.
— vieratomige 562.
— sechsatomige 566.
Alkoholgährung 498. 509.
Alkoholische Getränke 674.
Alkoholometrie 677. 759.
Alkoholradicale 486. 505. 508.
— Verbindungen ders. 513.
Allantoïn 572.
Allotropie 67. 395.
Alloxan 572.
Alloxansäure 572.
Alloxantin 572.
Alluvium 753.
Allyl 541.
Allyläther 541.
— -alkohol 541.
— -amin 541.
— -chlorid 541.
Allylen 543.
Allylhydrosulfid 541.
— -hydroxyd 541.
— -jodid 541.
— -mercaptan 541.
— -oxyd 541.
— -sulfid 541.
— -wasserstoff 540.
Almandin 715.
Aloë 638.
Aloïn 623.
Alpengranit 734.
Aluminate 330. 331. 339.
Aluminit 332. 709.
Aluminium 328.
— essigsaures 527.

Aluminium, phosphorsaures 335.
— salpetersaures 332.
— schwefelsaures 332.
Aluminiumbronze 329. 403.
— -chlorid 331.
— -hydroxyd 330.
— -oxyd 329.
— -salze 331.
— -silicate 335.
— -sulfate 332.
Aluminiumverbindungen, Merkmale ders. 340.
— Vorkommen im Boden 341.
— — in Pflanzen 340.
Alunit 333. 709.
Amalgame 260. 409.
Ameisensäure 528.
Ameisensäure-Aethyläther 529.
— -anhydrid 535.
Ameisensäurereihe 523.
— Structurverhältnisse ders. 486.
Amethyst 245. 710.
Amianth 718.
Amidartige Substanzen, allgem. Verhalten ders. 537.
Amide 497. 535. 550.
Amidoaminsäuren 551.
Amidobenzol 578.
— -bernsteinsäure 551.
— -brenzweinsäure 552.
— -capronsäure 537.
— -derivate 536. 578.
— -essigsäure 537.
— -gruppe 477. 497. 536.
— -propionsäure 537.
— -säuren 537. 550.
— -succinaminsäure 551.
— -toluol 578.
Amidulin 604.
Aminbasen 521.
Amine 519.
Aminsäuren 550.
Ammoniacum, s. Gummi-Ammoniacum 639.
Ammoniak 118.
— Düngewirkung desselben 125.
— Wirkung auf organ. Substanzen 497.
Ammoniak, citronensaures 315.
— kohlensaures 300.

Ammonium - Aluminiumsulfat 334.
— -amalgam 296.
— -basen 521.
— -carbonate 300.
— -citrat = citronensaures Ammoniak.
— -Eisenchlorür 351.
— -hydrosulfid 298.
— -hydroxyd 297.
— -Kupferchlorid 404.
— -Magnesium, arsensaures 326.
— — phosphorsaures 326.
— -oxyd 297.
— -Platinchlorid 431.
— -salze 123. 299.
— -sulfhydrat 298.
— -sulfide 298.
— -verbindungen 296. 302.
— -Zinnchlorid 397.
Ammonsalze = Ammoniumsalze 299.
Amorphe Substanzen 29.
Amphibol 717.
Amygdalin 615.
Amyl 504.
— salpetersaures 516.
Amyläther 515.
— -alkohol 508. 512.
Amylen 540.
Amylhydroxyd 508.
Amylodextrin 604.
Amyloïd 598.
Amylum 601.
Amylwasserstoff 504.
Analcim 336. 721.
Analyse, qualitative und quantitative 78.
— organ. Verbindungen 457.
— von Futterstoffen etc. 669.
Anamesit 738.
Anatas 416.
Andalusit 335. 719.
Anethol 634.
Angelicasäure 542.
Anhydride 54.
Anhydrit 309. 704. 731.
Anilin 578.
— -blau 579.
— -braun 579.
— -farbstoffe 579.

Antimonoxyd 202.
— — antimonsaures 203.
— -pentachlorid 204.
— -pentasulfid 206.
— -pentoxyd 203.
— -säure 203.
— -säureanhydrid 203.
— -silber 201. 729.
— -silberblende 729.
— -spiegel 203.
— -tribromid 204.
— -trichlorid 204.
— -trijodid 204.
— -trioxyd 202.
— -trisulfid 204.
— -wasserstoff 203.
Antimonylkalium, weinsaures 564.
Antiseptische Mittel 501.
Apatit 312. 706.
Aphanit 737.
Apokrensäure 700.
Aposorbinsäure 566.
Aquamarin 718.
Arabin 608.
Arabinose 611.
Arabinsäure 608.
Arachinsäure 523. 533.
Aräometer nach Baumé 757.
Argentan 377.
Argentum 418.
Aromatische Verbindungen 572.
Arragonit 307. 705.
Arrak 510.
Arrowroot 605.
Arsen 190.
— gediegenes 191. 694.
Arsenbasen 522.
— -blüthe = Arsenikblüthe
— -dimethyl 522.
— -disulfid 198.
— -flecke 196.
— -glas 192.
— — rothes 198.
Arseniate 195.
Arsenige Säure 192. 194.
Arsenigsäureanhydrid 192.
Arsenik, schwarzer 191.
— weisser 192.
— — Erkennung desselben 194.
Arsenikblüthe 191. 192. 695.

[redacted]

are 551.
730. 731.
icher 575.
sprocess der Pflan-
. 220. 627.
ocess 64.
lanzen 222. 667.
iere 222. 662.
uelle von Kohlen-
221.
100.
idruck 27.
ogie 680.

lseitige Anziehung
pen 475. 478. 479.
te 13. 9.
icht derselben 756.
ittel zur Bestim-
derselben 443.
ungen derselben zu
Eigenschaften der
nte 451.
nisse 17.
elung derselben 441.
pfung, -verkettung
0.
451.

?.
ren etc. 88.
änderungen b. der-
87.
n der Phosphate
3.
licate 249.
enbestandtheile 318.
geologische 749.
17.
2.

. 198. 695.

gen an Mauern etc.

e. vulkanische 740.
10.
Gesetz 446.
systeme 31.

B.

214. 696.
440.
0.
312. 707.
re 530.
.
e 572.

04.
felsaurer 319.
18.
705.
Barytverbindungen
er „Baryum".
319.

chwefelsaures 517.
saures 371.
nsaures 320.
ersaures 319.
felsaures 165. 319.
osulfid 319.
xyd 318.
oxyd 319.
318.
319.
ndungen 318. 320.
737.

sche 457. 618.
3.

Baumerde 698.
Baumwolle 597
Bauxit 331 708.
Behensäure 523. 533.
Beinglas 435.
Beinschwarz 212.
Beizen, Beizmittel 330. 340.
Benylwasserstoff 504.
Benzaldehyd 585.
Benzin 574.
Benzoëharz 637.
— -säure 586.
— -säureanhydrid 587.
— -säuren, substituirte 587.
Benzoïn 585.
Benzol 574.
Benzolderivate 573.
— gesättigte 574. 591.
— ungesättigte 591.
Benzolhexachlorid 576.
Benzolkern 574.
Benzolkohlenwasserstoffe 574.
Derivate derselben 576.
Benzolphenol 580.
Benzolreihe 574.
— Structurverhältnisse derselben 488.
— Isomerien derselben 491.
Benzoyl 587.
-chlorid 587
— -Glycocoll 588.
Benzylalkohol 584.
— -äther 584.
— -amin 579.
Bergamottöl 633.
Bergblau 406.
— -flachs 718.
— -holz 718.
— -kork 718.
— -krystall 245. 710.
— -mehl 712.
— -milch 706.
— -theer 638. 731.
Berlinerblau 358.
Bernstein 638. 730.
Bernsteinöl 638.
Bernsteinsäure 546. 550.
Beryll 341. 718.
Beryllium 341.
Berylliumaluminat 340.
Beschlag 390.
Bessemerstahl 362.
Bestandtheile, chemische 6.
Bienenhonig 609.
Bienenwachs 513. 533. 555. 560.
Bier 510. 676.
Bilifuscin 656.
Biliprasin, -rubin, -verdin 656.
Bilsenkraut 622.
Bimstein 714.
-tuff 743.
Bindemittel, mineralische 732. 740.
Binnit 727.
Birnäther 528.
Birnöl 528.
Biscuitporzellan 438.
Bismuthum 398.
Bittererde 322.
Bitterkalk 706.
Bittermandelöl 585. 634.
künstliches 578.
Bittersalz 324. 704.
Bitterspath 325. 706.
Bitterstoffe 623.
Bitterwasser 90. 324.
Bitumen 638. 730.
Bituminit 696.
Blattgold 425.
— unechtes 402.
Blattgrün 626.
Blättertellur 427.
Blauholz 625.
Blausäure 241. 567.
Blaustoff 239.
Blei 384.

Blei, metallurg. Gewinnung desselben 391
— äpfelsaures 561.
— ameisensaures 529.
— borsaures 390.
— chromsaures 389.
— essigsaures 388. 527.
— kieselsaures 390.
— kohlensaures 388.
— molybdänsaures 415.
— salpetersaures 388.
— schwefelsaures 389.
Bleibaum 390.
Bleicarbonate 388.
Bleichflüssigkeit 274.
— -kalk 141. 310.
— -lauge 141.
— -salze 140.
— -sucht 362.
— — der Pflanzen 627.
Bleichung durch Chlor 141.
— — schweflige Säure 157.
Bleiessig 388. 527.
— -glätte 386.
— -glanz 384. 387. 391. 418. 727.
— -glas 435.
— -hydroxyd 386.
— -hyperoxyd 387.
— -kammern 160.
— -kammerkrystalle 161.
— -legirungen 385.
— -minerale 726.
— -oxychloride 388.
— -oxyd 386.
— — rothes 386.
— -pflaster 542.
— -säure 387.
— -salze 387.
— -seifen 560.
— -spath 727.
— -stifte 206.
— -suboxyd 386.
— -sulfid 387.
— -verbindungen 386. 390.
— -vitriol 389. 727.
— -weiss 389.
— -zucker 388. 527.
Blenden 154. 722.
Blicksilber 418.
Blitzröhren 710.
Blöcke, erratische 735. 740. 753.
Blumenfarbstoffe 628.
Blut 658.
Blutfarbstoff 655.
— -faserstoff 647.
— -flüssigkeit 658.
— -körperchen 655. 658.
— -kuchen 647. 655.
— -laugensalz, gelbes 356.
— rothes 359.
— -serum 647.
— -stein 722.
Boden 754.
— Fruchtbarkeit desselb. 755.
nasser, kalter 341.
Bodenabsorption 28. 341.
-arten 754.
-kunde 754.
Böden, ursprüngliche 754.
— verschwemmte 755.
Bogheadkohle 231. 696.
Bohnerz 723.
Bologneser Fläschchen 437.
Bolus 721.
Bonbons 612.
Bonebed 751.
Bor 252.
Boracit 326. 706.
Borax 253. 288. 702.
Boraxglas 289.
Boraxperle 289.
Borchlorid 255.
Bordiamanten 252.
Borfluorid 254.
Borfluorwasserstoffsäure 254.
Borneocampfer 634.

Borneol 634.
Boronatrocalcit 706.
Borsäure 253. 701.
Borsäureanhydrid 253.
Borstickstoff 254.
Bortrioxyd 253.
Borwasserstoff 254.
Bournonit 727. 728.
Bouteillenglas 435.
— -stein 714.
Brachydiagonale 39. 42.
Brandschiefer 742.
Branntwein 510. 674.
Brasilin 625.
Brassinsäure 543.
Brassylsäure 546.
Brauneisenstein 348. 722. 732.
Braunit 363. 724.
Braunkohle 213. 696. 731.
Braunstein 364. 724.
Brausepulver 285. 564.
Breccien 741.
Brechweinstein 203. 564.
Bremerblau 406.
Brenzcatechin 582.
— -schleimsäure 567.
— -terebinsäure 542. 632.
— -traubensäure 563.
— -weinsäure 546. 550. 563.
Brittaniametall 394.
Brönner's Fleckwasser 575.
Brom 143.
Bromäthyl = Aethylbromid.
Bromammonium 299.
— -arsen 197.
— -cadmium 384.
— -calcium 306.
— -cyan 243.
— -eisen 352.
— -heptoxyd 145.
— -hydrat 143.
Bromide 144.
Bromjod 150.
— -kalium 267.
— -magnesium 324.
— -methyl = Methylbromid.
— -monoxyd 145.
— -natrium 282.
— -pentoxyd 145.
— -phosphor 190.
— -säure 145.
— -silber 423. 729.
[redacted]

Cadmiumsulfid 384.
Cäment 338.
Cäsium 291.
Caffeïn 622.
Cajeputöl 634.
Calcit 705.
Calcium 303.
— physiolog. Bedeutung desselben 316.
— äpfelsaures 561.
— borsaures 316.
— chromsaures 371.
— citronensaures 565.
— kieselsaures 316.
— kohlensaures 307.
— metaphosphorsaures 316.
— milchsaures 547.
— oxalsaures 549.
— phosphorsaures, normales 311.
— phosphorsaures, einfach saures 315.
— phosphorsaures, zweifach saures 313.
— pyrophosphorsaures 315.
— salpetersaures 310.
— schwefelsaures 309.
— schwefligsaures 310.
— unterchlorigsaures 310.
— weinsaures 564.
— wolframsaures 414.
Calciumcarbonate = kohlensaures Calcium.
— -hydrosulfid 305.
— -hydroxyd 304.
— -hyperoxyd 303.
— -oxyd 303.
— -oxysulfid 305.
— -phosphate 311.
— -salze 306.
— -sulfat = schwefelsaures Calcium.
— -sulfhydrat 305.
— -sulfide 305.
— -verbindungen 303.
— — Merkmale derselb. 316.
— — Bedeutung für Thiere und Pflanzen 316.
— -verbindungen als Düngmittel 317.
Calomel 412.
Camera obscura 422.
[redacted]

Carneol 711.
Carotin 624.
Carthamin 624.
Caseïn 648.
Casselergelb 388.
Castor 714.
Catechu 582. 618.
— -gerbsäure 618.
Cautschin 633. 640.
Cederncampfer 634.
Celluloïd 599.
Cellulose 596. 605. 670.
— Begleiter derselben 60.
— Verbindung. derselb.
Cement = Cäment 338.
Cementkupfer 401.
— -stahl 362.
Centrifugen 673.
Cerotinsäure 523. 533.
— -Cerylläther 533.
Cerit 342.
Cerium 342.
Cerylalkohol 508. 512.
Cetylalkohol 508. 512.
Chabasit 721.
Chalcedon 245. 711.
Chamäleon, mineralisches
Chamotte 440.
Chaptalisiren 675.
Chausseestaub, Düngewirkung desselben 277.
Chemie 2.
— anorganische 48. 208.
— organische 208. 454.
— physiologische 456. 65.
Chiastolith 719.
Chilisalpeter [illegible]6. 702.
Chinagerbsäure 618.
Chinarinde 620.
Chinasäure 590. 620.
Chinidin 621.
Chinin 620.
Chinin, schwefelsaures 621.
Chinon 582.
Chinone 582.
Chitin 654.
Chlor 126.
— Bleichung d. dasselbe 141.
— Wirkung auf organ. Substanzen 496.
Chloracetylsäure 536.
[redacted]

m 323.
rcalcium 324.
rammonium 324.
rkalium 323.
366.
517.
d 139.
279.
6.
ıg desselben für
ıze 627.
220.
137.
141.
r 189.
7.
l 171.
36. 421. 729.
252.
f 142.
n 321.
141.
126.
ff 131.
noniak 299.
ıylamin 520.
e 131.
vässrige 133.
400.

6.
5.
56.

373.
372.
372.
in 368. 724.
. 390.
d 369.
dul 369.
e 724.
5.
24. 628.
id 372.
9.
s 373.
ıres 373.
saures 372.
369.
schwefelsaures

369.
xyd 369.

2.
0.
yd 369.
2.
370.
ıngen 368. 373.
).
40. 341. 708.

re 595.
.

1.

ol 592.
562. 565.

565.
. 644.

375.

stoff 504.

04.
91.
in 622.

Cognacöl 531.
Cohärenz 682.
Cokes s. Coaks 212.
Colchicin 622.
Colcothar 348.
Collodium 599.
Colloïde 29. 643.
Colonialzucker 671.
Colophonium 636.
Colostrum 660.
Columbit 416.
Combinationen 36.
Composition 397.
Condensation 27.
Conglomerate 741.
Conglutin 645.
Coniferin 589.
Coniin 619.
Constitution 467.
Constitutionsformeln 468.
— -wasser 86.
Contactwirkung 97.
Copaivabalsam 637.
Copal 637.
Corallin 583.
Corianderöl 634.
Corium 654.
Cremor tartari 563.
Crotonöl 558.
Crotonsäure 542.
Crotonylen 543.
Crownglas 435.
Cumarin 592. 634.
Cumarsäure 592.
Cuminaldehyd 585.
Cuminalkohol 584.
Cumol 574. 576.
Cupri-, Cupro-verbindungen 404.
Cuprum 400.
Curare 619.
Curarin 619.
Curcuma 624.
— -papier 253.
Curcumin 624.
Cuticula 601.
Cuticularsubstanz 601.
Cyamelid 568.
Cyan 239. 567.
Cyanätholin 568.
Cyanammonium 299.
Cyan-Eisenverbindungen 356.
Cyanide 241.
Cyankalium 268.
— -metalle 240.
— -monoxyd 243.
— -natrium 282.
— -quecksilber = Quecksilbercyanid 412.
— -säuren 243. 567. 568.
— -säure-Aethyläther 568.
— -silber 242. 423.
— -stickstofftitan 417.
— -sulfid 243. 568.
Cyanursäure 243. 569.
Cyanverbindungen 240. 567.
Cyanwasserstoff 241. 567.
— — -säure 241.
Cymol 574. 576.
Cytisin 622.

D.

Dachschiefer 742.
Dachziegel 440.
Dammar 637.
Dammerde 740. 754.
Dampfdichte 49. 68. 442.
— Bestimmung derselb. 466.
Darmsaft 659.
Datolith 721.
Daturin 622.
Davyum 257.
Decipium 257.
Decrepitationswasser 86. 280.
Dekan 504.
Dekatylalkohol 508.
Dekatylwasserstoff 504.
Deltabildungen 753.
Derivate 466. 475. 507.
Desinfectionsmittel 131. 366. 501.
Desmin 721.
Destillation 91.
fractionirte 506.
trockne 19. 210.
Dextrin 604. 607.
Dextrose 609.
Diabas 737
— -mandelstein 737.
— -porphyr 737.
— -schiefer 737.
Diabetes 609.
Diacetamid 535.
Diacetin 553.
Diäthylbenzol 576.
Diäthylendiamin 545.
Diäthylphosphorsäure 517.
Diallag 717.
Dialursäure 572.
Dialyse 246.
Diamant 206. 695.
Diamantbord 206.
Diamine 545.
Diantimonsäure 203.
Diaspor 331. 708.
Diastase 502. 510. 604. 649.
Dibromanthrachinon 595.
Dichloracetylsäure 536.
Dichlorbenzol 577.
— -essigsäure 536.
— -methan 518.
— -methylchlorid 518.
Dichroismus 374.
Dichromsäure 370.
Dicksaft 672.
Dicyan 478.
Didym 342.
Diessigsäureglycerid 553.
Diffundiren 246.
Diffusion 246. 643.
— der Gase 68.
durch Kautschuk 641.
Diffusionsverfahren 673.
Diglyceride 553.
Dihydroxylderivate, gemischte 584.
Diluvium 752.
Dimethyl 477. 506.
Dimethylamin 520.
— -benzole 576.
— -phosphin 522.
Dimorphismus 30.
Dinitrobenzol 578.
— -cellulose 599.
Diopsid 717.
Diorit 737.
— -porphyr 737.
— -schiefer 737.
Dioxindol 631.
Dioxyanthrachinon 595.
— -benzoësäure 589.
-bernsteinsäure 563.
Diphenyl 593.
Diphosphorsäure 182.
Dipropargyl 544.
Dischwefelsäure 163. 165.
Dissociation 88.
Disthen 335. 719.
Dithionsäure 167.
Diwolframsäure 415.
Docht 233. 235.
Dodekan 504.
Döglingsäure 542.
Dogger 751.
Dolerit 337. 737
Dolomit 325. 706. 732.
Doma, Domen 39.
Doppelsalze 357.
Doppelsilicate 247.
— des Aluminiums 335.
Doppelverbindungen 92.
Dornenstein 281.

Drachenblut 638.
Drainwasser 90.
Drehungsvermögen, optisches 565. 611. 612.
Druck der Atmosphäre 27.
— normaler 49.
Druckerschwärze 209.
Drummond's Kalklicht 71.
Drusen 682.
Drusenöl 531.
Duckstein 743.
Dünen 753.
Düngmittel, künstliche 185.
— kalihaltige 277.
— kalkhaltige 317.
— phosphorsäurehaltige 185. 312 u. ff.
— stickstoffhaltige 109. 125. 287. 300.
Düngung 668.
Dünnsaft 672.
Dulcit 566. 567.
Dunstbläschen 84.
Dunsthöhlen 219.
Durchschnittsanalysen 670.
Durol 576.
Dyas 750.
Dynamit 553.

E.

Eau de Cologne 511.
Eau de Javelle 274.
Efflorescenzen 285.
Eichengerbsäure 617.
Eier 662.
Eieralbumin 647.
Eis 82. 731.
Eisen 343.
— Bedeutung desselben für Thiere und Pflanzen 362.
— hüttenmännische Gewinnung desselben 360.
— Rosten desselben 348.
— Werthigkeit desselben 350.
— gediegenes 343. 722.
— meteorisches 722.
— passives 346.
— roth- u. kaltbrüchiges 361.
— tellurisches 722.
— weiches 345.
[redacted]
Eisenoxyd, schwefelsaures 353.
— sulfocyansaures 355.
— -Ammonium, schwefelsaures 354.
— Kalium, schwefelsaur. 354.
— -salze 348. 350.
Eisenoxydhydrat = Eisenhydroxyd.
Eisenoxydul 347.
— borsaures 355.
— essigsaures 527.
— kieselsaures 355.
— kohlensaures 354.
— milchsaures 547.
— oxalsaures 549.
— phosphorsaures 354.
— salpetersaures 354.
— schwefelsaures 352.
— titansaures 417.
— wolframsaures 414.
Eisenoxydul-Kalium, schwefelsaures 353.
Eisenoxyduloxyd 349.
Eisenoxydulsalze 348. 350.
Eisenphosphate 354.
— -rhodanid 355.
— -säure 349.
— -säuerlinge 90.
— -salze 350.
— -schwamm 361.
— -sesquichlorid 351.
— -sesquioxyd 347.
— -sesquisulfid 350.
— -silicate 355.
— -spath 723.
— -sulfür 349.
— -thon 720.
— -trioxyd 349.
— -verbindungen 347.
— — monatome und diatome 351.
— — Merkmale derselben 355.
— -vitriol 352. 723.
Eismaschine von Carré 124.
Eisspath 708. 713.
Eisstein 708.
Eiweiss 644. 646. 671.
Eiweisssubstanzen = Proteïnstoffe.
Elaeoptene 631.
Elaïdin 554.
[redacted]
Erdkobalt 726.
Erdmetalle 328.
— alkalische 327.
Erdnussöl 533. 542.
Erdöl 731.
Erdpech 638. 730.
Erdwachs 731.
Ernährung der Pflanzen 66
— der Thiere 667.
Erratische Blöcke 735. 740. 7
Erscheinungen 1.
Erucasäure 542. 543.
Erythrin 562. 589.
Erythrit 562.
Erythrodextrin 608.
Erythroglucinsäure 562.
Erze 260. 721.
— Rösten derselben 360.
— oxydische 360.
Esdragonöl 634.
Essig 524.
Essigäther 527.
— -fabrikation 524.
— -gährung 524.
— -kahm 524.
— -mutter 524.
— -pilz 524.
Essigsäure 523. 524.
Essigsäure-Aethyläther 527.
— -aldehyd 539.
— -Allyläther 541.
— -Amyläther 528.
— -anhydrid 535.
— -Methyläther 528.
Essigsprit 526.
Ester 516.
Eudiometer 80.
Eudiometrie 686.
Eugenol 634.
Eulytin 727.
Euphorbium 639.
Everninsäure 589.
Evernsäure 583. 589. 628.
Excremente 661.
— versteinerte 707.
Excrete 658. 661.
— gasförmige 662.
Extractstoffe, stickstofffreie

F.

[redacted]

357.
um 357.
er 408.
um 358.
indungen 356.
erstoff 357.
352.
ıdungen 351.
.
59. 671.
meine Eigenschaften
lben 556.
nmensetzung 553.
nnung 557.
chung im Thierkör-
57.
eitung bei Thieren
Pflanzen 556.
ige 556.
555.
658.
523. 531.
s 533.
ige von Baku 227.
dosen 272.
245. 711. 732.
178.
647.
647.
min 647.
.
z 636.
620.
fene 39.
Filtriren 91.
r 597.
'35. 740.
635.
54.
Lichtbilder 422.
31.
hten derselben 232.
ang derselben 236.
nde 209. 235.
itung 597.
.
act 573. 657.
actrückstände 657.
hsäure 547.
bstoffe 628.
en 628.
r 575.
anische 624.
191. 623.
n 191.

90. 435.

nium 332.
ıonium 299.
it 312.
254.
um 306.
584. 591.
n 268.
l = Fluorsilicium 251.
ium 282.
um 251.
erstoff 151.
erstoffsäure 151.
306. 702. 731.
151.
n, geologische 748.
che 749.
nische 749.
e 752.
nische 749.
zoische 752.
zoische 750.
ene 752.
zoische 749.
lsche 750.
tive 749.
äre 752.
ndäre 750.

Formationen, silurische 749.
— tertiäre 752.
Formationslehre 680.
Formeln, chemische 20.
— Aufstellung derselben 464. 469.
— binäre und unitäre 22.
— empirische 469.
— rationelle 469.
— theoretische 469.
Formen, s. Krystallformen 35.
Formenkunde 680.
Fossilien 679.
Frangulin 616.
Franklinit 726.
Frauenglas 703. 716.
Fraunhofer'sche Linien 239.
Frischen 361.
Fruchtzucker 609. 611.
Fuchsin 579.
Füllseifen 559.
Fumarolen 254.
Fumarsäure 561.
Funkenspectra 238.
Furfurol 567.
Fuselöl 510. 512.

G.

Gabbro 737.
Gadolinit 342.
Gänze 361.
Gährung 498.
— als Quelle von Kohlensäure 222.
— faulige 499.
— geistige 509.
Gährungsamylalkohol 512.
— -buttersäure 529.
— -erreger 222. 500.
— -milchsäure 546.
— -pilze 222. 500.
Gagat 697.
Gahnit 340.
Galbanum 639.
Galipot 636.
Galläpfelgerbsäure 617.
Galle 656. 659.
Galleïn 591.
Gallenstoffe 656.
Gallertstoffe 614.
Gallisiren des Weins 675.
Gallium 384.
Gallussäure 589.
Galmei 383. 726.
— edler 383. 726.
Galvanoplastik 406.
Gangart 398.
Garancin 595.
Gas, ölbildendes 227. 540.
— salzsaures 131.
Gasbehälter 62. 231.
Gasbeleuchtung 230.
Gasbrenner 235.
Gasdichte = Dampfdichte.
Gase, Diffusion derselben 68. 641.
— Moleculargrösse derselben 446.
— Spectra derselben 238.
— Volumbeziehungen derselben 81. 442. 444.
— Waschen und Trocknen derselben 75.
— incoërcibele oder permanente 27. 48.
Gasfabrikation 230.
Gaskohle 215.
Gasolin = Petroleumäther.
Gasometer 62. 231.
Gaswasser 230. 299.
Gasvolume, Reduction derselben 49. 462.
Gebirge, Entstehung derselben 744.

Gebirgsarten 336.
Gefüge 30. 46.
Gegenkörper 35.
Gehirnsubstanz 656.
Geïnsäure 700.
Geissler'sche Röhren 238.
Gelatine 653.
Gelatiniren 248. 615.
Gelbbleierz 415.
Gelbeisenstein 348. 723.
Gelberde 721
Gemenge, Gemische 6.
isomorphe 335.
Gentianin 624.
Geognosie 679.
Geologie 680. 743.
Gerben 617.
des Stahls 362.
Gerbsäuren, Gerbstoffe 616.
Geröll 739.
Gerstenzucker 612.
Geschiebe 740.
Gesetz, Avogadro's 446.
— Gay-Lussac's 49.
— Mariotte's 49.
— der constanten Proportionen 16.
— der Multiplen 16.
Gesetze, allgemeine chemische 3.
Gesteine 336. 679. 731.
— Verwitterung derselb. 65. 93. 249. 337.
— einfache 731.
— gemengte 732.
— geschichtete 733. 745.
— kiesel-eisen-kalkige 733.
— kiesel-thon-alkalische 733.
— klastische 739.
— krystallinisch gemengte 732. 733.
— mechanisch gemengte 732. 739.
— massig ausgebildete 733.
— metamorphische 732. 747.
— neptunische 733. 745.
— plutonische 337. 733. 746.
— ungeschichtete 733.
— ursprüngliche 337.
Gesteinskunde 679.
Getränke, alkoholische 674.
Gewebe 597.
— thierische 657.
— leimgebende 653.
Geweihe 654.
Gewicht, specifisches 82.
— — einiger Flüssigkeiten bei verschiedener Concentration 757.
Geyser 250. 691.
Gichtknoten 752.
Giftmehl 192.
Glätte 727.
Glanze 154. 722.
Glanzkobalt 375. 376. 725.
Glanzkohle 696.
Glas 248. 434.
Aetzen darauf 152.
Glaserz 421. 729.
Glasfabrikation 435.
Glasgalle 435.
Glashafen 435.
Glaskopf, brauner 723.
rother 348. 722.
Glasopal 2.
Glassorten, Analysen verschiedener 437.
Glasthränen 437.
Glasur 438.
Glaswacke 741.
Glauberit 704.
Glaubersalz 285. 702.
Glaukonit 724.
Gleichungen, chemische 21.
Gletscher 693.
Gliadin 648.
Glimmer 275. 335. 716.

Glimmerporphyr 736.
Glimmersandstein 741.
— -schiefer 336. 735.
Globuline 648.
Glockenmetall, Glockenspeise 402.
Gluconsäure 567.
Glucoside = Glycoside 615.
Glutaminsäure 552.
Glutencaseïn 645.
Glutenfibrin 646.
Glutin 653.
Glyceride 533. 553.
Glycerin 552.
Glycerinsäure 560.
Glyceryl 552.
Glycerylalkohol 552.
Glycocholsäure 656.
Glycocoll 537. 587.
Glycogen 607.
Glycole 545.
Glycolmercaptan 545.
Glycolsäure 546.
Glycose 609.
Glycoside 615.
Glycyrrhizin 616.
Gneiss 336. 735.
Gneissformation 749.
Gold 425.
— Mannheimer 402.
Goldchlorid 427.
— -chlorür 427.
— -cyanid 427.
— -cyanür 427.
— -hydroxyd 426.
— -jodür 427.
— -legirungen 426.
— -minerale 730.
— -oxyd 426.
— -oxydul 426.
— -purpur 398. 428.
— -säure 426.
— -schwefel 205.
— -sulfid 427.
— -sulfür 427.
— -verbindungen 426.
Goniometer 46.
Gradirwerke 281.
Grammatit 718.
Granat, Granate 336. 714. 715.
Granatoëder 33.
Grand 740.
Granit 336. 734.
Granulit 734.
Granulose 605.
Graphit 206. 695. 731.
[redacted]

Gummi elasticum 608. 639.
Gummiarten 608.
— -gutt 639.
— -harze 635. 638.
— -lack 637.
— -zucker 611.
Gusseisen 344. 360.
Gussstahl 362.
Guttapercha 641.
Gyps 309. 703. 731.
— Düngwirkung desselb. 317.
— gebrannter 310.
Gypsmergel 704. 720.
Gypsspath 703.

H.

Haare 654.
Haarkies 725.
Haarsalz 332. 709.
Hämateïn 675.
Hämatin 655. 656.
— salzsaures 656.
Hämatit 722.
Hämatoxylin 625. 628.
Hämin 656.
Hämoglobin 655.
Härte der Minerale 682.
— des Wassers 308. 309. 692.
Härten des Stahls 345.
Härtescala 682.
Halbaxen 31.
Halbopal 712.
Halogene 134. 255.
Halogenmetalle 259.
Halogensubstitutionen 577.
Haloïdäther 517.
Haloïdsäuren 134.
Haloïdsalze 134.
Hammerschlag 345. 349.
Hanf 597.
Harmotom 721.
Harn 661.
Harnsäure 571.
Harnsedimente 572.
Harnsteine 326. 549. 573.
Harnstoff 302. 570.
— phosphorsaurer 571.
— salpetersaurer 571.
Harnstoffe, zusammengesetzte 571.
Harnzucker 609.
Hartblei 386.
Hartglas 437.
Hartgummi 640.
[redacted]

Hexylalkohol 508.
Hexylen 540.
Hexylwasserstoff 504.
Hippursäure 587.
Hirschhornsalz 300.
Höllenstein 424.
Hoffmann'scher Geist 515.
Hofmann's Apparate 80.
Hohlglas 435.
Hohofen 360.
Hohofenschlacke 361.
Holz 597.
— Zusammensetzung des-
ben 214.
— trockne Destillation d
selben 228.
— bituminöses 697.
Holzessig 229. 525.
— -faser 597. 670.
— -gas 228.
— -geist 512.
— -kohle 211.
— -stein 711.
— -theer 229.
— -zinnerz 726.
Homologie 483.
— Begründung derselb. 4
Honigstein 730.
— — -säure 591.
Hopfenöl 634.
Hornblei 388. 727.
Hornblende 326. 717.
— — -fels 732.
— — -grünstein 737.
Horngebilde 654.
— -silber 421. 423. 729.
— -stein 710.
— -stoff 654.
Hülfsdünger 185. 277.
Hufe 654.
Humboldit 730.
Humin 700.
Huminsäure 700.
Humus 213. 698.
— agronom. Bedeutung d
selben 698.
— nähere Bestandtheile d
selben 699.
— „milder“ und „saure
700.
Humussäuren 700.
Humussubstanzen 498. 698. 7
Hutzucker 612. 672.
Hyacinth 342. 718.
Hyalith 712.
Hyalolithe 714.
[redacted]

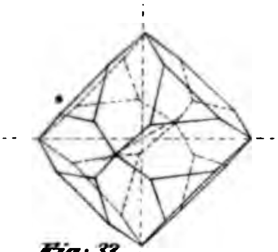


Fig: 33

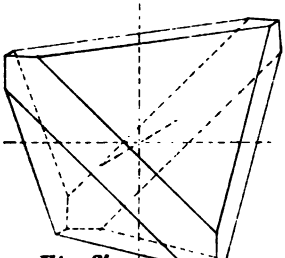


Fig: 34

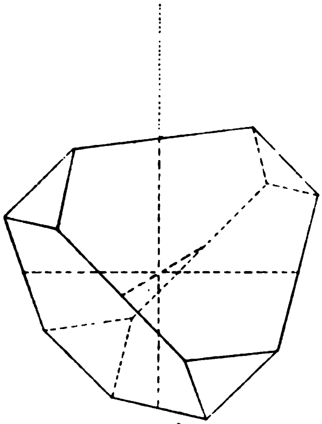


Fig: 35

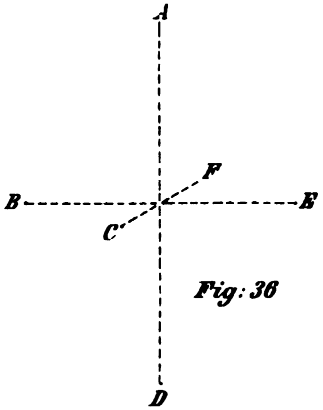


Fig: 36

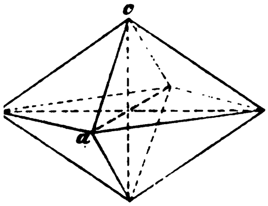


Fig: 37

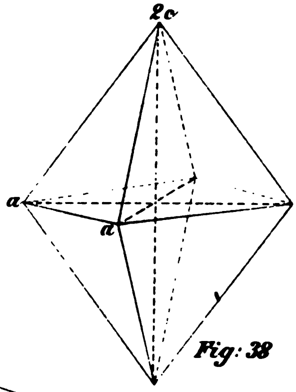


Fig: 38

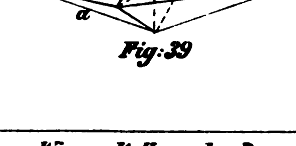


Fig: 39

Verlag von Wiegandt, Hempel u. Parey in Berlin.

Kaïnit 270. 325.
Kakodyl 522.
Kakodylverbindungen 522.
Kalaït 335. 709.
Kali 263. 277.
— blausaures 358.
— caustisches 263.
— chlorsaures, kohlensaur. etc. s. unter „Kalium“
Kalialaun 333.
Kaliapparat 459.
Kalifeldspath 248. 275. 335. 713.
Kaliglas 434.
— -glimmer 335. 716.
— -hydrat 263.
— -lauge 264.
— -pflanzen 666.
— -salpeter 271. 702.
Kalisalze = Kaliumsalze 268.
— Stassfurter 277.
Kaliseifen 532. 558.
— -sulfat 702.
— -Thonerde, schwefelsaure 333.
— -verbindungen s. unter „Kalium“.
— -wasserglas 275.
Kalium 261.
— carbolsaures 581.
— chlorsaures 273.
— chromsaures 370.
— cyansaures 274. 568.
— dichromsaures 370.
— essigsaures 526.
— indigblauschwefelsaures 630.
— kieselsaures 274.
— kohlensaures 268.
— — saures 270.
— mangansaures 365.
— oxalsaures 269. 549.
— phosphorsaures 274.
— pyroschwefelsaures 271.
— salpetersaures 271.
— salpetrigsaures 273.
— schwefelsaures 270.
— schwefligsaures 271.
— sulfarsensaures 275.
— sulfocyansaures 275.
— sulfokohlensaures 275.
— übermangansaures 365.
— unterchlorigsaures 273.
— unterschwefligsaures 271.
— weinsaures 269. 276. 563.
— zinnsaures 396.
Kaliumäthylat 523.
— -aluminat 339.
— -Aluminiumsulfat 333.
— -amalgam 276.
— -carbonate 268.
— -chlorat 273.
— -Eisenchlorür 351.
— -Eisencyanür 356.
— -Eisenferrocyanür 358.
— -Goldcyanid 427.
— -hydrosulfid 265.
— -hydroxyd 263.
— -hyperoxyd 263.
— -Kupferchlorid 404.
— -Magnesium, schwefelsaures 325.
— -Magnesiumchlorid 323.
— -monosulfid 265.
— -Natrium, weinsaures 564.
-nitrat 271.
— -oxyd 263.
— -oxydsalze — Kaliumsalze 268.
— -pentasulfid 266.
-phosphate 274.
-Platinchlorid 276. 431.
Kaliumsalze 266.
— -Silbercyanid 423.
— -sulfate 270.
— -sulfhydrat = Kaliumhydrosulfid.
Kaliumsulfide 264.
Kaliumverbindungen 263.
— Merkmale derselb. 276.
— Bedeutung für die Thiere 657.
— Bedeutung f. d. Pflanzen 276. 666.
— als Düngemittel 277.
Kalk 303. 306.
— als Düngmittel 317
— bituminöser 705.
— doppelt schwefligsaurer 310.
— faseriger 705.
— fetter und magerer 305.
— gebrannter 303.
— gelöschter 304.
— hydraulischer 338.
— körniger 705.
— kohlensaurer, schwefelsaur. etc. s. u. Calcium.
— phosphorsaurer, dreibasisch 311.
— — zweibasisch 315.
— — präcipitirter 315.
— — saurer 313.
Kalkbrei 304.
— -erde 303.
— -feldspath 335. 713.
— -gyps 704.
— -hydrat 304.
— -mergel 338. 720.
— -milch 304.
— -saccharate 613.
— -pflanzen 666.
— -salpeter 310. 703.
— -salze = Calciumsalze 306.
— -schwefelleber 306.
— -seife 559.
— -sinter 308.
— -spath 307. 705.
— -stein 307. 705. 731.
— — dolomitischer 307. 325. 706.
— — erdiger 706.
— -tuff 308. 706.
— -verbindungen = Calciumverbindungen.
— -wasser 304.
Kammersäure 161.
Kanonenmetall 402.
Kaolin 248. 337. 438. 719.
Karat 695.
Kartoffeln, Stärkegehalt derselb. 602. 760.
Katalytische Erscheinungen 97.
Katzenauge 710.
Kautschuk 639.
— devulkanisirter 641.
— hornisirter 640.
— vulkanisirter 640.
Kautschuköl 640.
— -substanzen 639.
Kelp 117. 282.
Keramische Waaren 438.
Keratin 654.
Kermeskörner 625.
Kernformen 47.
Kernseife 559.
Kerzenflamme 233.
Kesselstein 93. 308. 309. 692.
— -bildung, Ursache u. Verhütung derselben 692.
Ketone 539.
Keuper 751.
Kienöl 636.
Kienruss 209.
Kies 245. 739.
Kiese 154. 722.
Kiesel 243.
Kieselerde 245. 701. 709.
Kieselfluorkalium 268.
— — -metalle 252.
— — -wasserstoffsäure 251.
Kieselgalmei 383.
— -guhr 250. 712.

Kieselkupfer 728.
— -malachit 728.
— -pflanzen 666.
Kieselsäure 245.
— Salze derselben 247.
— im Mineralreich 249.
— in Pflanzen u. Thieren 250.
— -anhydrid 245.
Kieselschiefer 711.
— -sinter 250. 712.
— -tuff 712.
— -wismuth 727.
— -zinkerz 383. 726.
Kieserit 324. 704.
Kino 582. 618.
Kinogerbsäure 618.
Kirschlorbeerwasser 242.
Klauen 654.
Kleber 646.
— -proteïnstoffe 645.
Kleesäure 548.
Kleesalz 549.
Kleister 603.
Klingstein 736.
Klinker 440.
Klinodiagonale 40.
Knallgas 70.
— -flamme, Temperatur derselb. 89.
— -gebläse 70.
Knallgold 426.
— -platin 430.
— -quecksilber 569.
— -säure 568.
— -silber 569.
— — Berthollet's 420.
Knoblauchöl 541. 634.
Knochen 312. 657.
— Düngwirkung derselb. 185.
— fossile 707.
— weissgebrannte 177.
Knochenasche, Knochenerde 177. 179. 181. 212. 657.
Knochenbreccie 741.
— -höhlen 753.
— -knorpel 652.
— -kohle 212. 672. 674.
— -leim 653.
— -mehl 653.
Knorpel 652.
— -leim 654.
— -substanzen 652.
Kohlenkalk 750.
— -meiler 211.
— -monoxyd 223.
— -oxyd 223. 569.
— -oxysulfid 569.
Kohlensäure 208. 215. 217. 569.
— natürl. Verbreitung derselb. 219.
— Quellen ihrer Erzeugung 221.
— als Pflanzennährstoff 220. 495.
— Salze derselb. 218.
— Derivate derselb. 569.
Kohlensäureanhydrid 215. 218. 569.
Kohlenschiefer 742.
Kohlenstickstoff 239.
Kohlenstoff 206.
— Verbreitung desselb. 208.
— natürl. Kreislauf desselb. 223.
— Ermittelung desselb. in organ. Verbindungen 457. 458.
Kohlenstoffatome, Eigenthümlichkeiten derselb. 475. 480.
— -chloride 225. 519.
— -metalle 259.
— -minerale 695.
Kohlenstoffverbindungen 208. 456.
— Structur derselb. 481.
— Ursachen ihrer Mannigfaltigkeit 475. 480. 494.
Kohlenwasserstoffe 210. 226. 631.
— gesättigte u. ungesättigte 484. 504. 540. 543.
— der Acetylenreihe 543.
— der Aethylenreihe 484. 540.
— der Benzolreihe 488. 574.
— der Methanreihe 484. 504.
— Derivate derselben 507. 545. 552. 562. 566. 576.
Kohlenwasserstoffgas, leichtes 226. 505.
— schweres 227. 540.
Kohlenwasserstoffreste 507.
Kokkelskörner 623.
Koprolithe 312. 707.
Korallenriffe 753.
Kork, Korkstoff 560. 600. 601.
Krystallsystem, ein- und gliedriges 42.
— hexagonales 43.
— klinorhombisches 40.
— monoklines 40.
— quadratisches 37.
— reguläres 33.
— rhombisches 38.
— rhomboëdrisches 43.
— tesserales oder tess[...] sches 33.
— tetragonales 37.
— triklines 42.
— viergliedriges 37.
— zwei- und einaxiges [...]
— zwei- und eingliedrige[...]
Krystallwasser 85.
Krystallzucker 612. 672.
Kühlapparate 91.
Kuhmilch, Zusammensetz[...] ders. 660.
Kumys 614.
Kunstbutter 660.
Kupfer 400.
— gediegenes 728.
Kupferammoniumverbindun[...] 406.
— -antimonglanz 201. 40[...]
— -chlorid, chlorür 404.
— -glanz 400. 404. 728.
— -grün 728.
— -hammerschlag 402.
— -hydroxyd 403.
— -indig 403. 728.
— -jodür 405.
— -kies 350. 400. 404. 72[...]
— -lasur 400. 406. 728.
— -minerale 728.
— -legirungen 402.
— -nickel 191. 375. 725.
— -nickelkies 725.
Kupferoxyd 403.
— arsenigsaures 406.
— arsensaures 728.
— borsaures 408.
— essigsaures 527.
— kohlensaures 406.
— phosphorsaures 728.
— salpetersaures 406.
— schwefelsaures 405.
— -Ammoniak 407.
— — schwefelsaures 40[...]

.sse 231.
ca 380.
). 719.
719.
ieralisches 255.
ches 270.
. 583.
ff 504.
'erfahren 283.
9.
653.
742.
53.
: 653.
iers 598.
ubstanzen 652.
716.
1.
. 547.
236.
6.
Wirkungen
32. 421.
; für das Wachs-
Pflanzen 220.
565.
cus 540.
291. 335. 716.
ngen s. u. Li-
res 291.
aures 291.
3.
tigte 28.
4.
e 30.
0.
ische) 100. 684.
eile derselb. 684.
iete 222.
se.
. 231.
5.
ung 686.
terung 222.
673.

Lustgas 110.
Luteolin 624.
Lymphe 658.

M.

Macerationsgemisch, Schulze's 597.
Magensaft 136. 659.
Magisterium Bismuthi 400.
Magnesia 322.
— alba 325.
— gebrannte 322.
— usta 322.
— weisse 325.
— -glimmer 335. 716.
— -hydrat 322.
— -verbindungen s. u. Magnesium.
Magnesit 706.
Magnesium 321.
— borsaures 326.
— kieselsaures 326.
— kohlensaures 325.
— phosphorsaures 325.
— pyrophosphorsaures 326.
— salpetersaures 324.
— schwefelsaures 324.
— -aluminat 340.
— -carbonate 325.
— -hydroxyd 322.
— -licht 322.
— -oxyd 322.
— -phosphate 325.
— -Platincyanür 431.
— -salpeter 703.
— -salze 323.
— -sulfid 323.
Magnesiumverbindungen 322.
— Merkmale derselb. 326.
— Bedeutung für Thiere und Pflanzen 327.
— als Düngmittel 327.
Magneteisenerz 722.
-eisenstein 349. 722. 732.
-kies 350. 723.
Maischprocess 604.
Makrodiagonale 39. 42.
Malachit 400. 406. 728.
Malamid 561.
Maleïnsäure 561.
Malm 751.
Malonsäure 546.
Maltose 604. 613.
Malz 649. 510.
Malzzucker 604. 613.
Mandelsäure 589.
Mandelsteinbildung 736.
Mangan 363.
— borsaures 368.
— kieselsaures 368.
— -alaune 367.
— -blende 366. 724.
— -chlorid 367.
— -chlorür 366.
— -glanz 724.
— -heptoxyd 365.
— -hydroxyd 364.
— -hydroxydul 363.
— -hyperchlorid 367.
— -hyperoxyd 364.
— — -hydrat 364.
Manganit 364. 724.
Manganminerale 724.
Manganoxyd 363.
schwefelsaures 367.
Manganoxydul 363.
— kohlensaures 367.
— schwefelsaures 367.
Manganoxyduloxyd 364.
Mangansäure 365.
Mangansalze 366.
— -schaum 724.
— -sesquioxyd 363.
— -spath 367. 724.
— -sulfür 366.

Mangansuperoxyd 364.
— -trioxyd 365.
— -verbindungen 363. 368.
— -vitriol 367.
Manna 566.
Mannazucker 566.
Mannheimer Gold 402.
Mannid 566.
Mannit 566.
Mannitan 566.
Mannitose 566.
Mannitsäure 567.
Margarinbutter 660.
-säure 523. 533.
Marienglas 703. 716.
Markasit 723.
Marmor 307. 705.
Marseiller Seife 559.
Marsh'sche Arsenikprobe 196.
Martiusgelb 594.
Mascagnin 702.
Massanalyse 292.
Massengesteine 733.
Massenwirkung 346.
Mastix 637.
Mauerfrass, Mauersalpeter 310. 703.
Mauveïn 580.
Meconsäure 620.
Meere, Entstehung derselb. 744.
Meeresbildungen 746.
Meerrettigöl 541.
Meerschaum 248. 326. 717.
Meerwasser 90. 691.
Mehlpulver 273.
Meiler 211.
Mejillonesguano 312. 707.
Melaphyr 337. 737.
Melasse 673.
Melilotsäure 589.
Melis 673.
Melissinsäure 523. 533.
Melitose 613.
Melizitose 613.
Mellith 730.
Mellithsäure 591.
Mennige 386. 727.
Menthacampfer, Menthol 634.
Mercaptane 515.
Mercaptide 516.
Mercurius 411.
Mercuriammonium 413.
-chlorid 13.
Mercuri-, Mercuro-Verbindungen 411.
Mercurlebererz 729.
Mercuroammonium 413.
-chlorid 414.
Mergel 307. 338. 720. 731. 742.
— bunter 751.
Mesitylen 576.
Mesotyp 336. 721.
Messing 402.
Metaantimonsäure 203.
— -arsensäure 195.
— -borsäure 253.
— -morphisirung der Gesteine 746.
— -pektin, -pektinsäure 615.
— -peptone 648.
— -phosphate 182.
— -phosphorsäure 182.
— -styrol 592.
— -titansäure 417.
— -wolframsäure 415.
— -zinnsäure 395.
Metalle 23.
— allgemeines Verhalten derselben 257.
— Vorkommen u. Gewinnung 260.
— Eintheilung derselb. 260.
— Uebersicht derselb. 257.
Metalle der Alkalien 261.
— der alkalischen Erden [illegible]. 321.

Metalle, der eigentlichen Erden 328.
— der Eisengruppe 378.
Metalle, edle 417.
— leichte 261.
— magnetische 379.
— schwere 342.
— unedle 342.
Metallalkoholate 523.
Metallgemische 259.
— leicht schmelzbare 399.
Metallhydroxyde 258.
Metalloide 23.
— vergleichende Betrachtung derselben 255.
— Minerale derselben 684.
Metalloxyde 258.
Metallsalze 258.
Metallsulfide 258.
Metallurgie 360.
Meteoreisen 722.
Meteoriten 343.
Meteorsteine 722.
Meteorwasser 688.
Methan 226. 484. 504. 505.
Methanderivate 504.
Methanreihe 504.
— Structurverhältnisse derselben 484.
— Isomerieen derselb. 489.
Methenyl 518.
— -trichlorid 518.
Methyl 470. 504.
— salpetersaures 516.
— salpetrigsaures 516.
— -Aethyläther 519.
— -Aethyl-Amylamin 521.
— — -Amyliumhydroxyd 521.
Methyläthylpropylamylium-hydroxyd 522.
Methyläther 515.
— -aldehyd 539.
— -alkohol 508. 512.
— -amin 520.
— -benzol 575.
— -bromid 518.
— -chlorid 517.
Methylen 518. 540.
— -dichlorid 518.
Methylhydroxyd 508. 512.
— -jodid 518.
— -oxyd 515.
[redacted]

Mofetten 219.
Mohnöl 543.
Moiré métallique 393.
Molasse 752.
Molasseformation 752.
Molecüle 12.
Molecularformeln 465.
Molecularverbindungen 22.
Molken 614.
Molybdän 415.
— molybdänsaures 416.
— -chloride 416.
— -glanz 415. 416.
— -oxyd 416.
— -säure 415.
— -sesquioxyd 416.
— -sulfide 416.
— -trioxyd 415.
Monacetin 553.
Monäthylphosphorsäure 517.
Monochlorbenzol 577.
— — -essigsäure 536.
— — -methan 518.
— — -methylchlorid 518.
Monoessigsäureglycerid 553.
Monoglyceride 553.
Monomethylamin 520.
Monomethyliumchlorid 520.
— — -hydroxyd 521.
Mononitrobenzol 577.
Monothionige Säure 167.
Monothionsäure 167.
Moosstärke 607.
Moränen 694.
Moringerbsäure 618.
Morphin, Morphium 620.
Moscowade 671.
Most 509. 674.
Moussirende Flüssigkeiten 217.
Mucedin 646.
Mucin 655.
Multiplen, Gesetz der 16.
Murexid 572.
Muschelkalk 308. 750.
Musivgold 396.
Muskatbutter 533.
Muskelfibrin 647.
Muskelfleisch 657.
Muttersubstanz 474.
Mycoderma 524.
Mycose 613.
Myosin 647.
[redacted]

Natrium, salicylsaures 5
— salpetersaures 286.
— schwefelsaures 28
— — saures 286.
— schwefligsaures 28
— sulfantimonsaures
— sulfozinnsaures 39
— tetraborsaures 288.
— unterchlorigsaures
— unterschwefligsaur
— weinsaures 564.
— zinnsaures 395.
Natriumaluminat 339.
— -Aluminiumfluorid
— -amalgam 289.
— -Ammonium, ph saures 301.
— -carbonate 282.
— -Goldchlorid 427.
— -hydroxyd 279.
— -hyperoxyd 279.
— -methyl 522.
— -methylat 523.
— -oxyd 279.
— -phosphate 287.
— -Platinchlorid 431.
— -salze 282.
— -sulfide s. Schwefel 279.
Natriumverbindungen 27
— Merkmale derselb
— Bedeutung für Th Pflanzen 290.
— als Düngmittel 28
Natrolith 721.
Natron 279. 282. 702.
— caustisches 279.
— kohlensaures 282.
— doppelt kohlensau
— phosphorsaures, s saures etc. s. u. „Na
Natronalaun 334.
— -feldspath 288. 35.
— -glas 434.
— -hydrat 279.
— -kalk 458.
— -lauge 279.
— -pflanzen 666.
— -salpeter 286. 702.
— -salze = Natriums
— -seen 285.
— -seifen 533. 559.
[redacted]

Oxyäpfelsäure 563.
Oxybenzoësäuren 588.
Oxybernsteinsäure 561.
Oxybuttersäure 546.
Oxycapronsäure 547.
Oxyd, Oxydul 55.
Oxydation 54.
Oxydationsmittel 77.
— -stufen 54.
— -vorgänge, natürliche 63.
Oxyde 54.
— basische 55.
— indifferente 56.
— säurebildende 54.
Oxyessigsäure 546.
Oxygenium 48. 54.
Oxyhämoglobin 655.
Oxypropionsäure 546.
Oxysäuren 546.
Oxyvaleriansäure 546.
Oxyzimmtsäure 592.
Ozokerit 731.
Ozon 65. 479.
Ozonometer 67.

P.

Palladium 432.
— -chlorid, -chlorür 432.
— -jodür 433.
— -oxyd 432.
— -oxydul 432.
— — salpetersaures 433.
— — schwefelsaures 433.
Paläontologie 680.
Palmitinsäure 523. 532.
Palmitylwasserstoff 504.
Palmöl 532.
Pankreassaft 605.
Papaverin 620.
Papier 597.
Parabansäure 572.
Paracaseïn 645.
Paraffin 507.
Paraguaythee 622.
Parameter 32.
Paramid 591.
Paramilchsäure 547.
— -pektin 615.
— -pektinsäure 615.
— -peptone 648.
Parietinsäure 595.
Pech 636.
— burgundisches 636.
Pechblende 373.
— -kohle 697.
— -stein 714.
— -torf 697.
Pegmatit 734.
Pektase 615.
Pektin 615.
Pektinsäure 615.
Pektinstoffe 614.
Pektose 615.
Pektosinsäure 615.
Pelargonsäure 523. 531.
Pentachlorbenzol 577.
Pentadekan 504.
Pentagondodekaëder 35.
Pentan 504. 506.
Pentathionsäure 167.
Pepsin 649.
Peptone 648.
Pergamentpapier 598.
Perioden, geologische 747.
Perlen 308.
Perlstein 714.
Permanentweiss 320.
Persio 583. 628.
Perubalsam 636.
Peruguano 312. 707.
Petalit 714.
Petiotisiren des Weines 675.
Petrographie 679.
Petroleum 505. 506. 633. 731.
Petroleumäther 506.
— -benzin 506.
Peucedanin 624.
Pfannenstein 281.
Pfeffer 622.
Pfeffermünzöl 634.
Pfeifenthon 338. 720.
Pflanzenalbumin 644.
— -aschen 269. 664.
— -basen 618.
— -bestandtheile 663.
— -caseïn 645.
— -chemie 456. 663.
— -eiweiss 644.
— -ernährung 605. 650. 666.
— -faser 596.
— -fibrin 646.
— -leim 646.
— -mucin 646.
— -säuren 664.
— -schleim 608.
Pflaster 533. 560.
Pharaoschlange 568.
Pharmakolith 191.
Phenanthren 595.
Phenole 580.
— einatomige 580.
— zweiatomige 582.
— dreiatomige 583.
— substituirte 582.
Phenolfarbstoffe 583.
— -kalium 581.
— -natrium 588.
Phenyl 581. 593.
— -äthylen 592.
— -alkohol 581.
— -säure 581.
Philippium 257.
Phloretinsäure 589.
Phloridzin 616.
Phloroglucin 583.
Phönicinschwefelsäure 630.
Phonolith 736.
Phosgengas 569.
Phospham 189.
Phosphate 183.
— mineralische 185.
— als Düngmittel 185.
— Aufschliessen derselb. 313.
Phosphine 522.
Phosphite 186.
Phosphoniumverbindungen 188. 522.
Phosphor 175.
— rother, amorpher 176.
Phosphorcalcium 306.
— -gruppe 255.
Phosphorige Säure 186.
Phosphorigsäureanhydrid 186.
Phosphorit 312. 706. 732.
Phosphorkalium 266.
— -metalle 259.
— -molybdänsäure 415.
— -monoxyd 187.
— -oxychlorid 189.
— — Wirkung auf organ. Verbindungen 534.
— -pentabromid 190.
— -pentachlorid 189.
— -pentoxyd 178.
Phosphorsäure 179. 183.
— ältere u. neuere Ansichten darüber 184.
— im Boden 185.
— in Düngmitteln 185.
— in den Pflanzen 185.
— im Thierorganismus 184.
Phosphorsäure, dreibasische 179.
— einbasische 182.
— gewöhnliche 179. 183.
— glasige 182.
— „lösliche“ 314.
— vierbasische 182.
— wasserfreie 184.
— „zurückgegangene“ 314.
Phosphorsäure-Aethyläther 517.

Phosphorsäureanhydrid 178.
Phosphorsäurehydrate 184.
Phosphorsäuren 179.
Phosphorsalz 301.
Phosphorstickstoff 189.
— -sulfide 190.
— -tribromid 190.
— -trichlorid 189.
— -trijodid 190.
— -trioxyd 186.
— -wasserstoff 187.
Photogen 505.
Photographie 422.
Photosphäre 239.
Phtaleïne 591.
Phtaline 591.
Phtalsäure 590.
— -anhydrid 591.
Phyllit 735.
Physetölsäure 542.
Physik 2. 397.
Physiologie 276.
Phytochemie 456.
Pilze, Pilzsporen 500.
Pinakoïd 38.
Pinksalz 397.
Pikrinsäure 582.
Pikrotoxin 623.
Pimarsäure 636.
Pimelinsäure 546.
Pininsäure 636.
Pinit 566.
Piperin 622.
Plänerkalk 752.
Plasma 658.
Platin 428. 730.
— -ammoniumverbindungen 431.
— -basen 431.
— -chlorid 430.
— -chlorür 431.
— -cyanür 431.
— -cyanverbindungen 431.
— -erz 428.
— -hydroxyd, -hydroxydul 430.
— -jodid, -jodür 431.
— -metalle 428. 432.
— -mohr 429.
— -oxyd, -oxydul 430.
— -säure 430.
— -salmiak 431.
[redacted]

Propionsäure 523. 529.
Proportionen, constante 16.
Propyl 504.
Propyläther 515.
— -alkohol 508. 512.
— -benzole 576.
Propylen 540.
Propylwasserstoff 504. 506.
Protagon 656.
Proteïn 669.
Proteïnstoffe 641.
— allgem. Verhalten 642.
— Zusammensetzung 642.
— Abkömmlinge ders. 648.
— Bedeutung für die Ernährung 651.
— des Pflanzenreichs 644.
— des Thierreichs 646.
— Bildung im Organismus 650.
Protocatechusäure 589.
Protogingranit 734.
Protoplasma 644.
Pseudocumol 576.
Psilomelan 724.
Ptyalin 649.
Puddeln 361.
Purpurin 595.
Purpursäure 572.
Purpurschwefelsäure 629. 630.
Pyramide 37.
— zweiter Ordnung 38.
Pyramidenoctaëder 34.
— -würfel 34.
Pyrit 723.
Pyritoëder 35.
Pyroantimonsäure 203.
— -arsensäure 195.
— -gallin, -gallol 583.
— -gallussäure 422. 583. 590.
Pyrolusit 364. 724.
Pyromellithsäure 591.
Pyromorphit 727.
Pyrop 715.
Pyrophore 344.
Pyrophosphate 184.
Pyrophosphorsäure 182.
Pyroxen 717.
Pyroxylin 599.

Q.

[redacted]

Quecksilbersulfür 411.
— -verbindungen 409.
Quellsäure 700.
— -satzsäure 700.
— -wasser 90. 689.
Quercit 566.

R.

Radicale 240. 469. 477.
— Werthigkeit derselb
— Wesen u. Bedeutun
Raffinade 673.
Raffiniren des Brennöls
— des Stahls 362.
— des Zuckers 673.
Rahm 555. 660.
Ranzigwerden der Fette
Rapilli 739.
Raseneisenstein 348. 725.
Rasentorf 697.
Rauch, Conservirung durch
Rauchtopas 245.
Rauschgelb 198. 695.
Rauschroth 695.
Reaction 21. 107.
— amphotere 659.
Reagentien 107.
Realgar 198. 695.
Reblaus, Mittel dagegen
Rechtsweinsäure 565.
Reduction der Gasvolume
— der Kupferoxydlösung
Reductionsmittel 77. 207. 2
— -vorgänge, natürliche 495.
Regen 84.
Regenwasser 90. 688.
Reif 84. 693.
Reihen, homologe 483.
Reinasche 665.
Reissblei 695.
Reservestoffe 557. 606.
Resorcin 582.
Retinit 731.
Retorte 91.
Retortenkohle 215.
Rheïnsäure 595.
Rhodan 243. 568.
— -allyl 541. 568.
— -ammonium 302.
[redacted]

9.
asserstoffsaures 579.
ures 579.
rsaures 579.

710.
l 399.
83.

368. 389. 725. 727.
722.
in 348. 722. 732.
ure 590.
z 201. 418. 421. 729.
.
.
12.
z 400. 403. 728.
s 750.
es 725.
nzerz 728.
726.
lachses 597.
äure 595. 628.
1.
08.
28.
fel 198.
l 708.
nge 674.
zel 673. 674.
re 590.

529.

6.
34.

S.

13.
e 612.
es 500.
11.
n 630.
0. 219.

535. 550.
ide 54.
sche 534.
184.

und neuere Ansichten darüber 184.
e und schwächere
0. 247. 254.
ng der Metalle
8.
natische 586.
d mehrbasische 107.

23.
ydrische 107.
sche 457.
atomige 523. 541.
eiatomige 545.
iatomige 560.
ratomige 562.
fatomige 566.
hsatomige 567.
freie 55. 184.
e 533.
orgelb 624.

393.
eum 299.
ige 559.

yd 585.
ure 585.
588.
läther 588.

Saligenin 584. 616.
Salmiak 299. 702.
Salmiakgeist 121. 122.
— Gehaltsbestimmung nach dem spec. Gewicht 759.
Salpeter, gewöhnlicher 271.
— indischer 271.
— kubischer 287.]
Salpeteräther 516.
Salpeterplantagen 271.
Salpetersäure 102.
— als Oxydationsmittel 104.
— Einwirkung auf Metalle 111.
— — auf organ. Substanzen 496.
— Bedeutung für die Pflanzen 109.
— Gehaltsbestimmung nach dem spec. Gew. 758.
— Salze derselb. 106.
— rothe rauchende 105.
— -Aethyläther 516.
— -anhydrid 101.
— -Cellulose 599.
— -Glyceryläther 553.
Salpetrige Säure 114.
Salpetrigsäure-Aethyläther 516.
— -anhydrid 113.
Salze 56.
— ältere und neuere Ansichten darüber 184.
— neutrale 165. 180.
— normale und saure 158. 164. 180.
Salzbildner 134.
Salzgärten 281.
Salzquellen 281.
Salzsäure 133.
Gehaltsbestimmung nach dem spec. Gew. 759.
Salzsoolen 130. 280.
Sandarak 637.
Sandelholz 625.
Sand 245. 739.
Sandkohlen 214. 696.
-mergel 720.
— -steine 245. 338. 740.
Sanidin 713. 736.
Santalin 625.
Santalsäure 625.
Santonin 623.
Saphir 329. 708.
Saponin 616.
Sardonyx 711.
Sarkin 573.
Sassolin 254. 701.
Saturation 672.
Sauerstoff 48.
— Atomgewicht desselb. 443.
— Darstellung 59.
— Bedeutung 63.
— Vorkommen 58.
— Ausscheidung durch die Pflanze 220.
— Wirkung auf organische Substanzen 496.
Sauerstoff, activer 65.
Sauerstoffsalze 56.
-verbindungen 54. 58.
Scalen 152.
Scandium 257
Scharlachbeeren 625.
Scheele'sches Grün 406.
Scheelit 414.
Scheidewasser 106.
Scheidung des Zuckersaftes 672.
Schellack 637.
Scherbenkobalt 191.
Schichtung 732.
— unregelmässige 746.
Schieferformation, krystallinische 749.
Schieferkohle 696. 697.
Schieferthon 742.
Schierling 619.

Schiessbaumwolle 599.
Schiesspulver 272.
Schildpatt 654.
Schillerquarz 710.
Schillerstoff 616.
Schlacke 361.
Schlämmen 6.
Schlamm, Düngewirkung desselben 277.
Schleimabsonderungen 659.
— -harze 635.
— -säure 567.
— -stoffe 654.
Schlempe 510.
Schlippe'sches Salz 206. 289.
Schmalz 557.
Schmelzpunkt 82.
Schmelztiegel s. Tiegel.
Schmiedeisen 344.
Schmierseifen 532. 558.
Schnee 82. 693.
Schneiderkreide 717.
Schnellbleiche 130.
— -essigfabrikation 525.
— -loth 394.
Schönit 325.
Schörl 715.
Schreibtinte 617.
Schrifterz 425. 427.
— -granit 734.
Schulze's Macerationsgemisch 597.
Schutt 739.
Schwarzbleierz 727.
Schwarzgültigerz 729.
— -kohle 696.
— -kupfer 401.
Schwefel 153.
— Ermittelung desselben in organ. Verbindungen 458.
— gediegener 694.
Schwefeläther 514.
— -äthyl 516.
— -alkohol = Schwefelkohlenstoff 224.
— -allyl 541.
— -aluminium 331.
— -ammonium 297.
— -antimon 204.
— -Schwefelsilber 421.
— -arsen 197.
— -Schwefelsilber 421.
— -baryum 319.
— -blei 387.
— -blüthe, -blumen 153.
— -cadmium 384.
— -calcium 305.
— -chlorür 171.
— -chrom 371.
— -cyan 243.
— -cyankalium 275.
— -dichlorid 172.
— -dioxyd 156.
— -eisen 349.
— -gold 427.
— -gruppe 255.
— -kalium 264.
— -kies 350. 723.
— -kobalt 376.
— -kohlenstoff 224. 570.
— -kupfer 403.
— -leber 266.
— -magnesium 323.
— -mangan 366.
— -metalle 170. 172. 258.
— -milch 154. 266.
— -molybdän 416.
— -monoxyd 166.
Schwefeln der Fässer etc. 158.
Schwefelnatrium 279.
— -oxychlorid 172.
— -phosphor 190.
— -platin 430.
— -quecksilber 419.
— -quellen 171.

Schwefelsäure 159.
— Gehaltsbestimmung nach dem spec. Gewicht 758.
— Hydrate derselben 162.
— Salze derselben 164.
— Vorkommen und Bedeutung 166.
— Wirkung auf organische Substanzen 497.
Schwefelsäure, concentrirte 162.
— englische 162.
— rauchende 163.
— rectificirte 162.
— verdünnte 162.
— wasserfreie 159. 184.
Schwefelsäure-Aethyläther 517.
— -anhydrid 158.
— -hydrat 184.
— -kammern 161.
Schwefelsilber 420.
— -stickstoff 172.
— -tetrachlorid 172.
— -trioxyd 158.
— -wässer 171.
Schwefelwasserstoff 167.
— Verhalten gegen Metalle etc. 170.
— -säure 170.
— -wasser 169.
Schwefelwismuth 399.
— -zink 381.
— -zinn 396.
Schweflige Säure 158.
Schwefligsäure-Aether 517.
— -anhydrid 156.
Schweinfurter Grün 193. 406. 527.
Schweiss 662.
Schweissen 344.
Schwemmsteine 743.
Schwermetalle 342.
Schwerspath 320. 704. 731.
Sebacinsäure 546. 550.
Sechsflächner 33.
Secrete 658.
Seen 744.
Seide 654.
Seidenleim 654.
Seife, reinigende Wirkung derselben 558.
— Verhalten gegen Wasser 558. 559.
Seifen 532. 558.
Silber 418.
— gediegenes 729.
— knallsaures 569.
— kohlensaures 424.
— metaphosphorsaures 424.
— „oxydirtes" 421.
— phosphorsaures 424.
— pyrophosphorsaures 424.
— salpetersaures 424.
— schwefelsaures 424.
— sulfantimonigsaures 421.
— sulfarsenigsaures 421.
Silberamalgam 729.
— -blick 391. 418.
— -chlorid 421.
— -fahlerz 728.
— -glätte 386.
— -glanz 418. 421. 729.
— -hornerz 423.
— -hyperoxyd 420.
— -legirungen 419.
— -minerale 729.
— -oxyd 420.
— -salze 421.
— -spiegel 420.
— -sulfid 421.
— -verbindungen 420. 424.
Silicate 247. 712.
— Zersetzbarkeit derselb. 248.
— edle 718.
Silicatgesteine, basische 733. 736.
— einfache 732.
— saure 733. 734.
Silicatminerale 709.
Silicium 243.
Siliciumchlorid 252.
— -chloroform 494.
— -dioxyd 245.
— -fluorid 251.
— -metalle 250. 259.
— -tetrachlorid 252.
— -verbindungen, complicirtere 252. 494.
— -wasserstoff 250.
Similor 402.
Sinterkohlen 214. 696.
Skalenoëder 44.
Smalte 377.
Smaragd 718.
Smirgel 329. 708.
Soda 166. 282. 702.
Sodarückstände 283.
Sprengöl 553.
Sprit 510.
Sprödglaserz 729.
Stabeisen 344. 361.
Stärke 601.
— Bedeutung für die Pfla
605.
— Verdaulichkeit 605.
— Ermittelung in den
toffeln 760.
Stärke, lösliche 604.
— thierische 607.
Stärkegehalt des Getreides
— der Kartoffeln 602.
Stärkemehl 601.
— -syrup 610.
— -zucker 609.
Stahl 344. 361.
Stahlwasser 90. 354.
Stalaktiten 705.
Stangenschwefel 155.
Stanniol 393.
Stannum 393.
Stassfurter Salze 267. 270.
— Salzlager 280.
Stassfurtit 706.
Status nascendi 96. 478.
Staurolith 715.
Stearin 554.
Stearinkerzen 532.
— -säure 523. 532.
Stearoptene 631.
Stechapfel 622.
Steine, feuerfeste 440.
Steingut 439.
Steinkohle 213. 696. 731.
Steinkohlenbecken 696.
— -formation 750.
— -gas 229.
— -kreosot 581.
— -theer 230.
— -theeröl 575.
Steinmark 720.
— -öl 633.
— -salz 280. 701. 731.
— -salzformation 751.
— -zeug 439.
Stengelstärke 602.
Sternschnuppen 722.
Stibine 522.
Stibium 200.
Stiboniumverbindungen 522

[redacted]

ures 371.
ures 321.
saures 321.
lsaures 321.
oxyd 321.
1.
1.
ungen 321.
ische 481.
: 475. 481.

592.
nder 411.
l.

. 473.
rodukte 474.

0.

lungen 746.
enwart 753.

ure 205.
Säure 205.
199.
äure 198.

173.
lende 173.

.
568.
3. 568.
läther 568.
ure 225. 570.
17.
3.

agen 497.
396.

l 172.

354. 723.
505.
Hyperoxyde.
e 186. 313.
n im Boden 314.
chen derselb. 315.
haltige 314.
.
736.

6.

13.

95.

612.
673.
stallsystem.
hes der Elemente

logische = For-
748.

T.

rse 756.
. 703.

557.

16.
schiefer 735.

Talkgneiss 735.
— -schiefer 732. 716.
— -spath 706.
Talmigold 402.
Tannin 617.
Tantal 416.
Tantalit 416.
Tartrate 563.
Taurin 656.
Taurocholsäure 656.
Tellur 175.
Tellurblei 727.
Tellurdioxyd 175.
Tellurgold 425. 427.
Tellurige Säure 175.
Tellurkalium 266.
— -metalle 175.
— -säure 175.
— -trioxyd 175.
— -wasserstoff 175.
Temperatur, normale 49.
Tension 84.
Terbium 257.
Tereben 632.
Terebinsäure 632.
Terephtalsäure 590.
Terpene 631.
Terpentin 632. 636.
— gekochter 636.
Terpentinöl 632.
— -hydrat 632.
Terpin 632.
Terpinol 632.
Tetraborsäure 289.
— -chlorbenzol 577.
— -chlormethan 519.
— -dekan 501.
Tetraëder 35.
Tetrakishexaëder 34.
Tetramethylbenzole 576.
— -methyliumhydroxyd 521.
— -methyliumjodid 521.
— -methylphosphoniumhydroxyd 522.
Tetrathionsäure 167.
Teufelsdreck 638.
Thallium 391.
— kieselsaures 392.
Thalliumchlorid, -chlorür 392.
— -hydroxyd, -hydroxydul 392.
— -jodür 392.
Thalliumoxyd 392.
— schwefelsaures 392.
Thalliumoxydul 392.
— kohlensaures 392.
— schwefelsaures 392.
Thalliumsulfid, -sulfür 392.
Thebaïn 620.
Thee 622.
Theer 229.
schwarzer 636.
weisser 636.
Theerprodukte 210.
— -schwelerei 636.
Theilbarkeit 12.
Thenardit 702.
Thenard's Blau 376.
Theobromin 623.
Thio-Aether 515.
— -Alkohole 515.
— -anhydride 535.
— -cyansäure 568.
— -essigsäure 535.
— -säuren 535.
Thieralbumin 646.
— -chemie 456.
— -körper, chem. Bestandtheile desselb. 657. 663.
— -kohle 212.
— -substanzen, besond. 652.
Thon 335. 337. 719.
— bituminöser 720.
— eisenschüssiger 720.
— fetter und magerer 338.
— plastischer 338. 742.

Thon als Bestandth. der Ackererde 338. 341.
Thonböden 341.
Thonerde 329.
— schwefelsaure 332.
Thonerde-Alkalisilicate 335.
— -Erdalkalisilicate 335.
— -hydrat 330.
— -salze - Aluminiumsalze.
— -silicate 335.
— -verbindungen s. u. Aluminium.
Thongeruch 719.
— -gesteine 742.
— -glimmerschiefer 735. 742.
— -gyps 704.
— -mergel 338. 720.
— -schiefer 338. 720. 742.
— -waaren 438.
Thorit 342.
Thorium 342.
Thran 557.
Thränen 662.
Thymianöl 634.
Thymol 581.
Tiegel, hessische, Passauer 440.
Tincturen 511.
Tinkal 702.
Tinte, blaue 358.
— gewöhnliche 617.
— sympathetische 376.
— zum Zeichnen d. Wäsche 424.
Tischlerleim 654.
Titan 416.
— -chlorid 417.
— -dioxyd 417.
— -disulfid 417.
— -eisen 417.
— -fluorid 417.
— -fluorwasserstoffsäure 117.
— -säure 417.
Titrirverfahren 293.
Todtliegendes, rothes 750.
Töpferthon 338. 720.
— -waaren 439.
Toilettenseifen 559.
Tollkirsche 622.
Tolubalsam 636.
Toluidin 578.
Toluol 574. 575.
Toluylenalkohol 584.
Toluylsäure 587.
Tolylaldehyd 585.
— -alkohol 584.
Tomback 402.
Tonkabohnen 592.
Topas. Topasfels 718.
Topfstein 717.
Torf 213. 697. 731.
Torfsäure 700.
Trachyt 337. 736.
-tuff 743.
Traganthschleim 608.
Trapp 738.
Trass 339. 743.
Traubensäure 564.
Traubenzucker 604. 609.
Travertin 706.
Treibheerd 391.
Tremolit 718.
Triacetamid 535.
Triacetin 553. 554.
Triaden 452.
Triäthylendiamin 545.
Triäthylrosanilin 579.
Triakisoctaëder 34.
Trias 750.
Tributtersäureglycerid 554.
Tributyrin 554.
Trichloracetylsäure 536.
— -aldehyd 539.
— -benzol 577.
— -essigsäure 536.
— -methan 518.
— -methylchlorid 519.

Tridekan 504.
Tridymit 711.
Triessigsäureglycerid 553. 554.
Triglyceride 553.
Trimethylamin 520.
— -benzole 576.
Trimethyliumhydroxyd 521.
Trimethylphosphin 522.
Trinitrocellulose 599.
— -phenol 582.
Trinkwasser 93. 690.
Triölsäureglycerid 554.
Trioleïn 554.
Trioxindol 631.
Trioxyanthrachinon 595.
— -benzoësäure 589.
Pripalmitin 554.
— -säureglycerid 554.
Tripel 712.
Triphenylrosanilin 579.
Trisalpetersäureglycerid 553.
Tristearin 554.
— -säureglycerid 554.
Trithionsäure 167.
Trockensubstanz 670.
Trommer'sche Probe 610.
Trona 285. 702.
Tropfstein 308. 705.
Trümmergesteine 739.
Türkis 335. 709.
Türkischroth 595.
Tuffe 743.
Tuffstein 706.
Tungstein 414.
Turmalin 715.
Turnbull's Blau 359.
Turpeth, mineralisches 413.
Tusche 209.
Typen, chemische 519.
Tyrosin 589.

U.

Ueberbromsäure 145.
— -chlorsäure 139.
— -chromsäure 371.
Uebergangsformationen 749.
Ueberjodsäure 149.
— -mangansäure 365.
— -osmiumsäure 433.
— -schwefelsäure 167.
Ulmin 700.
Ulminsäure 700.
Ultramarin 339.
Undecylwasserstoff 504.

V.

Vacuumpfanne 672.
Valenzen 24.
Valeriansäure 523. 530.
Valerylen 543.
Valylen 544.
Vanadin, Vanadium 416.
Vanadinbleierz 416.
— -pentoxyd 416.
— -säure 416.
Vanille 589.
Vanillin 589.
Varec 147. 282.
Veratrin 622.
Veratrumsäure 589.
Verbindungen 6.
— aromatische 573.
— gesättigte, ungesättigte 24. 476.
— isomere 302. 467. 489.
— organische 72. 208. 454.
— — Bestandtheile derselb. 456.
— — Constitution derselb. 467.
— — Eintheilung derselb. 503.
— — Entstehung derselb. 495.
— — Ermittelung ihrer Zusammensetzung 457.
— — Verhalten gegen chemische Mittel 496.
— — Verhalten in der Hitze 497.
— — Zersetzungen derselb. 496.
— polymere 468.
Verbindungsgewichte 15.
Verbrennung 8. 50.
— rasche und langsame 53. 64.
— als Quelle von Kohlensäure 221.
Verbrennungsprodukte 52.
— -röhren 459.
— -wärme 71.
Verdaulichkeit 670.
Verdauungssecrete 658.
Verdichtung der Gase 27.
— — bei der Vereinigung 445.
Vergährung 549.
Vergoldung 426.
Vitriol, blauer = Kupfer
— grüner = Eisenvit
— weisser = Zinkvit
Vitriole 165.
Vitriolöl, englisches 162
— Nordhäuser 163.
Vivianit 354. 724.
Volumbeziehungen der G 442 u. ff.
Vorlage 91.
Vulkane 738.

W.

Wachholderbeeröl 633.
Wachs, chinesisches 513. 5
Wachsarten 560.
Wad 724.
Wärme lebender Körper
— latente 82.
— specifische 451.
Wärmeänderungen bei Vorgängen 8.
— -capacität 82. 451.
— -einheiten 71.
Wässer, natürliche 89.
Wahlverwandtschaft 10.
Waldmeister 592.
Waldweihrauch 636.
Walkerde, Walkthon 73
Wallrath 513. 555.
Wanne, pneumatische 4.
Waschflasche 75.
Waschkrystall 294.
Wasser 76. 698.
— Analyse desselben Synthese 79.
— Eigenschaften 81.
— Härte 308. 309. 692
— Vorkommen 89.
Verbreitung in den zen 663.
— der Bäche, Flüsse 691.
— der Quellen und Br 689.
Wasser, destillirtes 91.
— kohlensaures 217.
— meteorisches 90. 69
Wasserblei 416.
— -dampf 83.
— -dunst 84.
— -gas 83.
— -glas 246. 275.
— -kies 350. 723.

1 563.
.
727.
.
i.
25.
Silbers 419.
rz 201. 202. 728.
Elemente 24.
477.
erselben 476.
selben 479.
s 226.
634.
27.
s 400.
0.
39. 727.
9.
399.
f.
27.
100.
ul 399.
9.
es 415.
1.
415.
id 414.
656.
.

Würfel 33.
Würze 510.
Wurmsamen 623.

X.

Xanthin 572.
Xanthophyll 627. 628.
Xylol, Xylole 574. 576.
Xylylsäure 587.

Y.

Yttrium 342.

Z.

Zaffer 376.
Zahnkitt 382.
Zahntürkis 709.
Zechstein 750.
Zeichen, chemische 20.
Zeichenschiefer 742.
Zeichentinte 424.
Zellen 596.
Zellmembran 596.
Zellstoff 596.
Zellwandung 596.
Zeolithe 248. 336. 721.
— Vorkommen im Boden 341.
Zerfliessliche Substanzen 85.
Zersetzung 9.
— partielle 89.
Ziegelsteine 440.
Ziegelthon 338. 720.
Zimmtaldehyd 592.
— -alkohol 592.
— -öl 592. 634.
— -säure 592.
— — -Zimmtäther 592.
Zinckenit 727.
Zink 379.
— kieselsaures 383.
— kohlensaures 383.
— milchsaures 547.
— salpetersaures 382.
— schwefelsaures 382.
Zinkaluminat 340.
— -blende 382. 726.
— -chlorid 382.
— -dimethyl 522.
— -hydroxyd 381.
— -minerale 726.
— -oxychloride 382.
Zinkoxyd 381.
— -salze 382.
— -spath 383. 726.
— -staub 380.
— -sulfat 382.
— -verbindungen 381. 383.
— -vitriol 382. 726.
— -weiss 381.
— -wolle 380.
Zinn 393.
Zinnasche 393. 395.
— -chlorid 397.
— -chlorür 396.
— -dioxyd 394.
— -erz 726.
— -folie 393.
— -geschrei 393.
— -hydroxyd 395.
— -hydroxydul 394.
— -kies 726.
— -legirungen 394.
— -minerale 726.
— -monoxyd 394.
Zinnober 410. 729.
— grüner 390.
Zinnoxyd 394.
— schwefelsaures 397.
Zinnoxydul 394.
— schwefelsaures 397.
Zinnsalz 396.
— -salze 396.
— -säure 395.
— -säureanhydrid 394.
— -solution 397.
— -stein 393. 394. 726.
— -sulfid, -sulfür 396.
— -tetraäthyl 522.
— -tetrachlorid 397.
— -verbindungen 394. 397.
Zirkon 342. 718.
Zirkonium 342.
Zirkoniumverbindungen 342.
Zoochemie 456.
Zucker, gebrannter 612.
Zuckerarten 609.
— -bildner 615.
— -couleur 612.
— -fabrikation 671.
— -harnruhr 609.
— -quotient 672.
— -rohr 671.
— -rüben 671.
— -säure 567.
— -schwefelsäure 610.
Zusammenhang 682.
Zuschlag 361.
Zwillingskrystalle 46.

Berlin, Druck von W. Büxenstein.

Berichtigungen.

Seite	29	Zeile	3	von	oben	statt	dieselben lies dieselbe.
„	35	„	9	„	unten	„	Petagon-Dodekaëder lies Pentagon-Dodek
„	134	„	17	„	„	„	Chlorwassersäure lies Chlorwasserstoffsäu
„	141	„	15	„	oben	„	Säuren lies Säure.
„	205	„	5	„	„	„	Antimonchlorid lies Antimontrichlorid.
„	216	„	20	„	„	„	Kohlenoxydgas lies Kohlendioxydgas.
„	234	„	2	„	„	„	Doch lies Docht.
„	244	„	15	„	unten	„	kohlensaures lies kieselsaures.
„	257	„	13	„	oben	„	wenigen lies weniger.
„	262	„	21	„	„	„	Haloïde lies Halogene.
„	278	„	14	„	unten	„	„ „ „
„	399	„	12	„	„	„	Wismuthhyperoxydes lies Wismuthydroxyd
„	408	„	6	„	„	„	Metallen lies Metalle.
„	464	„	15	„	oben	„	Substanzmenze lies Substanzmenge.
„	510	„	23	„	unten	„	Dsetillat lies Destillat.
„	658	„	14	„	„	„	Lebensgewicht lies Lebendgewicht.
„	695	„	25	„	„	„	Metallflächen lies Krystallflächen.
„	725	„	3	„	oben	„	betrachende lies betrachtende.
„	728	„	3	„	„	„	Antimonblühe lies Antimonblüthe.

[redacted]

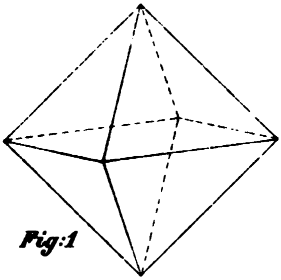


Fig: 1

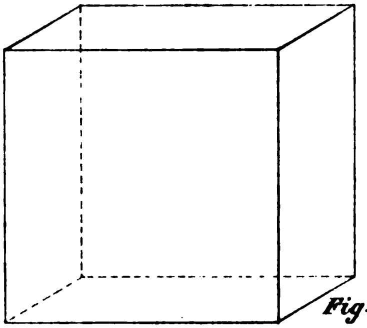


Fig: 2

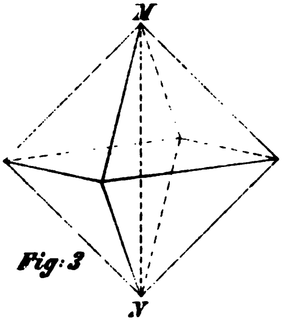


Fig: 3

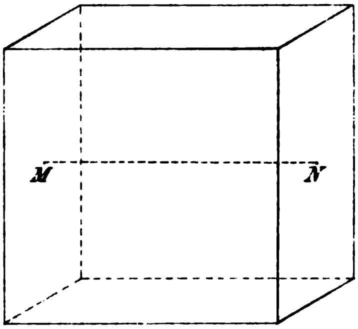


Fig: 4.

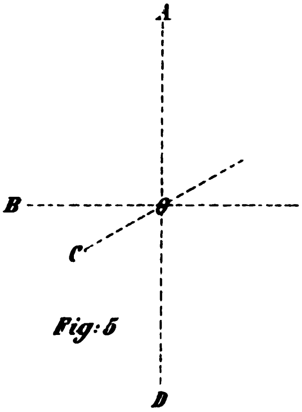


Fig: 5

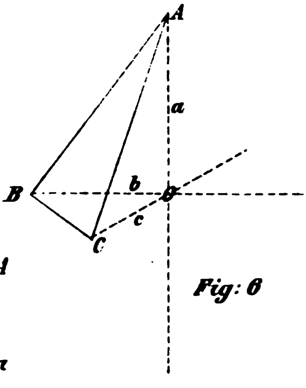


Fig: 6

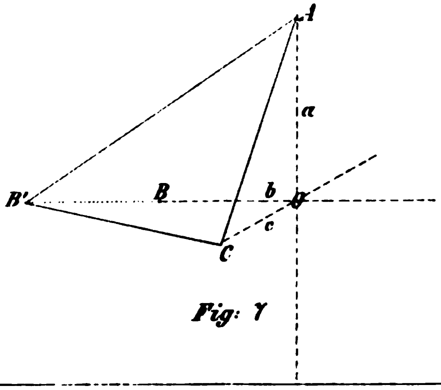


Fig: 7

Verlag von Wiegandt, Hempel u. Parey in Berlin.

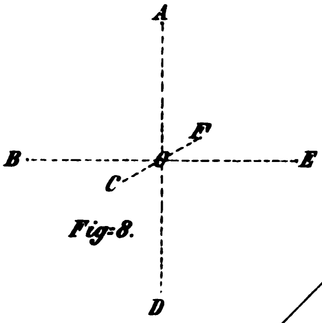


Fig: 8.

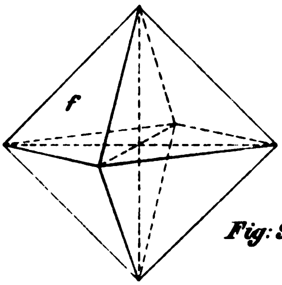


Fig: 9.

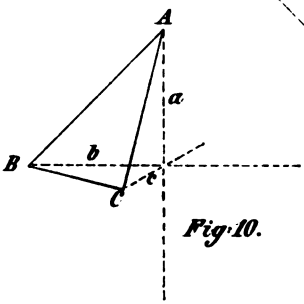


Fig: 10.

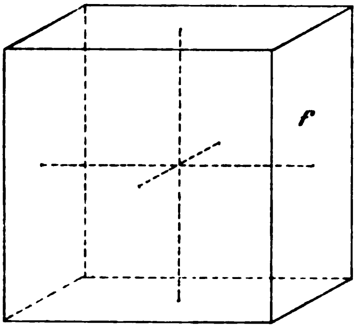


Fig: 11.

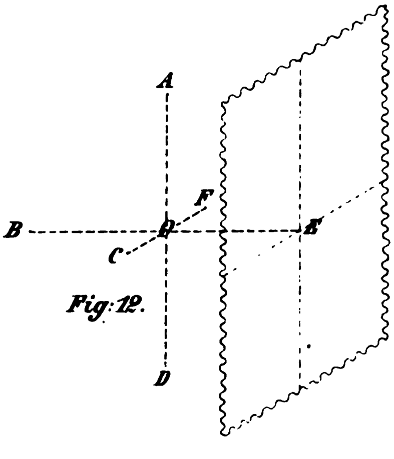


Fig: 12.

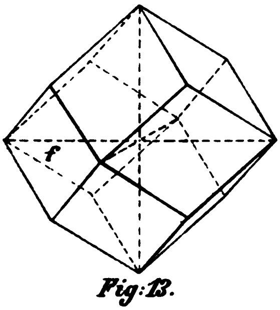


Fig: 13.

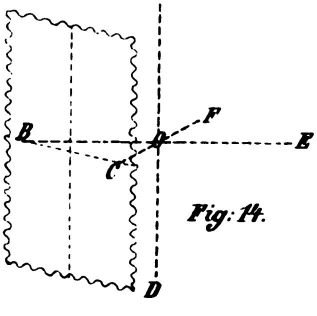


Fig: 14.

Verlag von Wiegandt, Hempel u. Parey in Berlin.

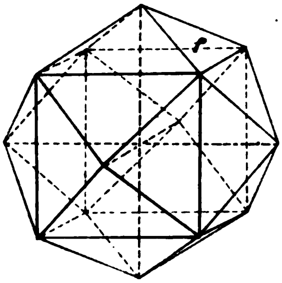


Fig: 15

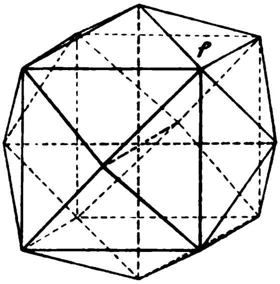


Fig: 16.

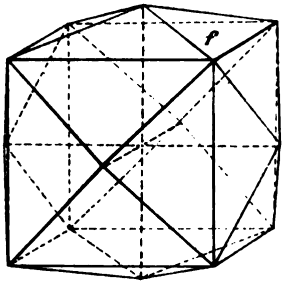


Fig: 17

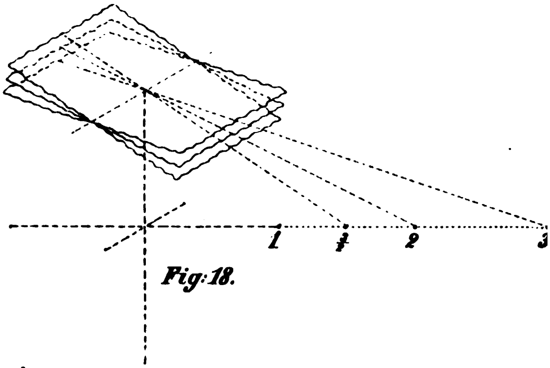


Fig: 18.

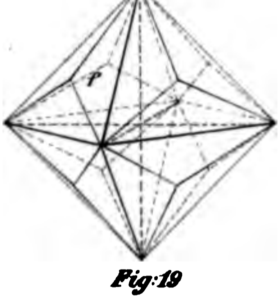


Fig: 19

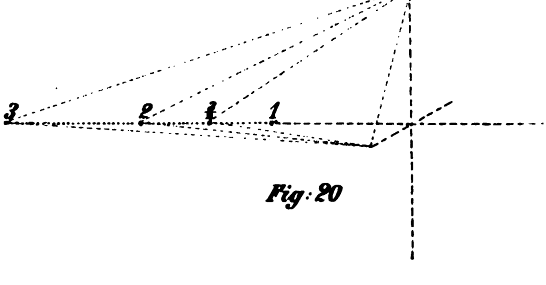


Fig: 20

Verlag von Wiegandt, Hempel u. Parey in Berlin.

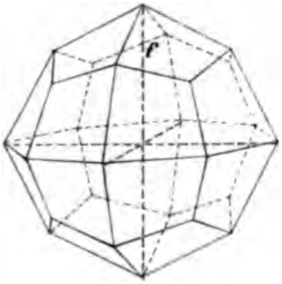


Fig: 21

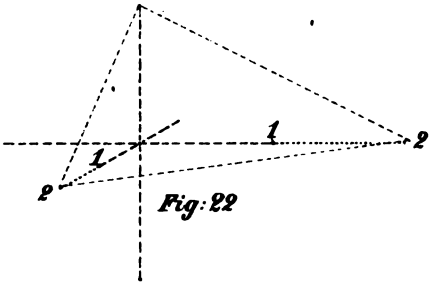


Fig: 22

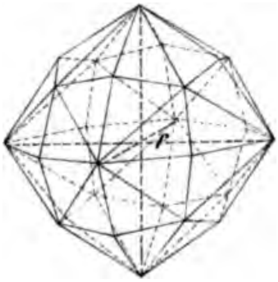


Fig: 23

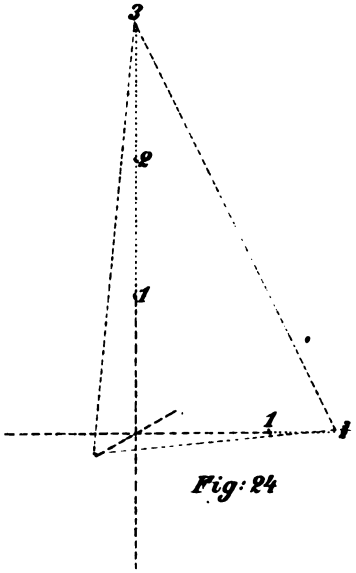


Fig: 24

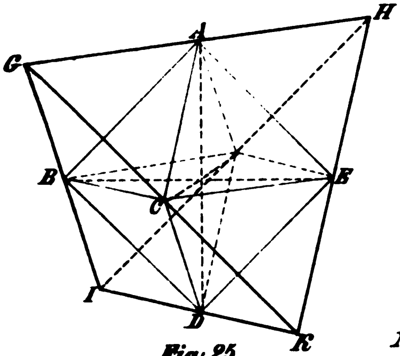


Fig: 25

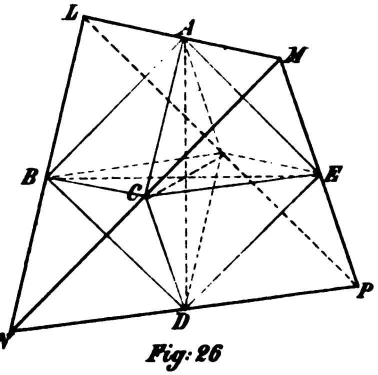


Fig: 26

Verlag von Wiegandt, Hempel u. Parey in Berlin

THE NEW YORK
PUBLIC LIBRARY
ASTOR LENOX
TILDEN FOUNDATIONS

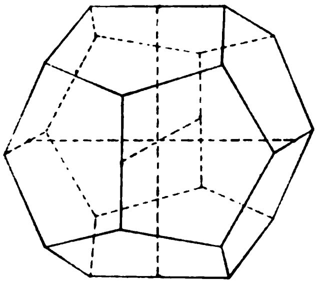


Fig: 27

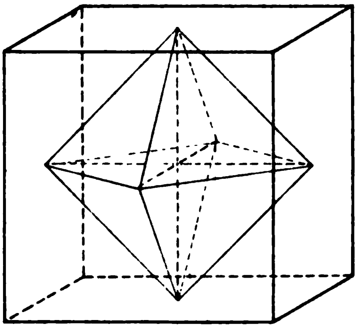


Fig: 28

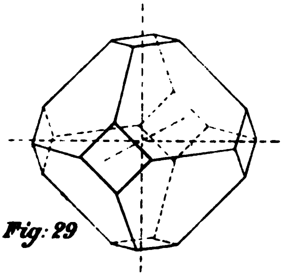


Fig: 29

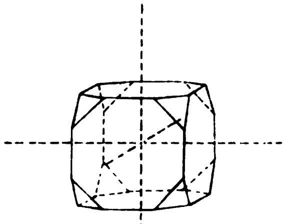


Fig: 30

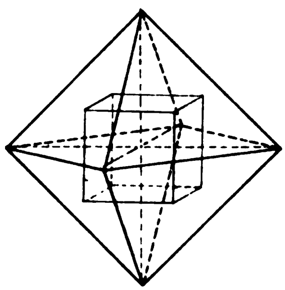


Fig: 31

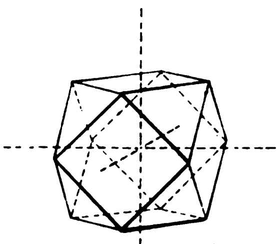


Fig: 32

Verlag von Wiegandt, Hempel u. Parey in Berlin

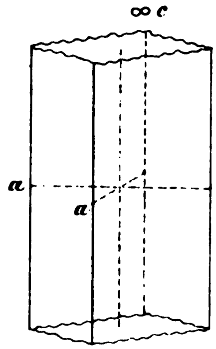


Fig: 40

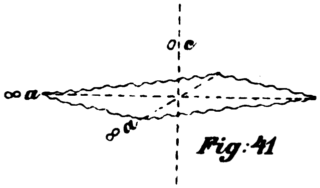


Fig: 41

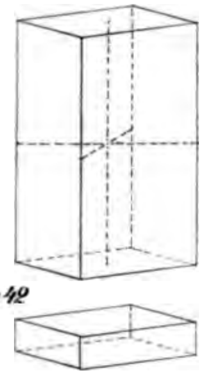


Fig: 42

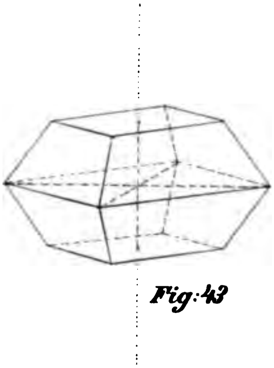


Fig: 43

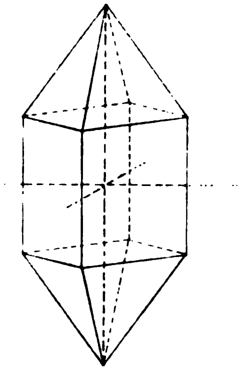


Fig: 44

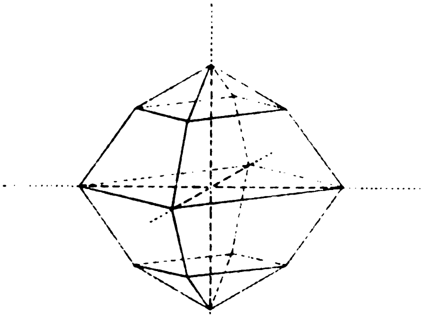


Fig: 45

Verlag von Wiegandt, Hempel u. Parey in Berlin.

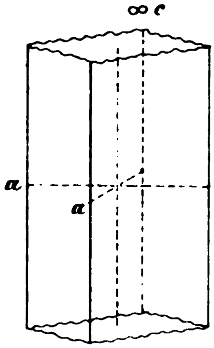


Fig: 40

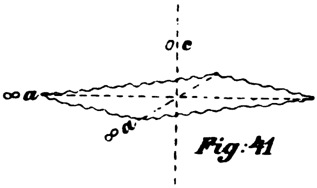


Fig: 41

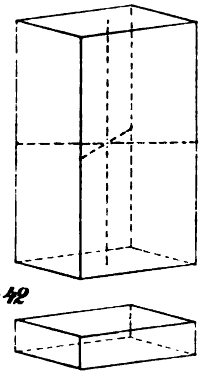


Fig: 42

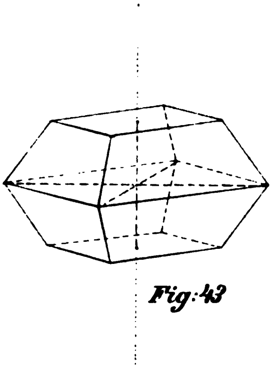


Fig: 43

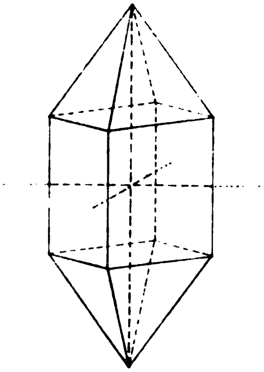


Fig: 44

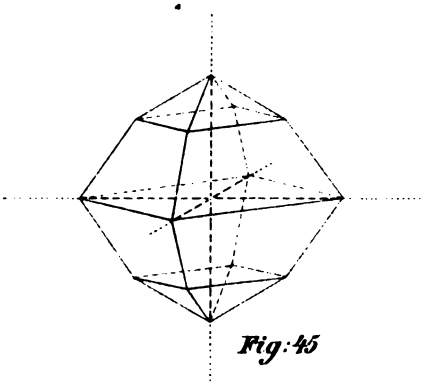


Fig: 45

Verlag von Wiegandt, Hempel u. Parey in Berlin.

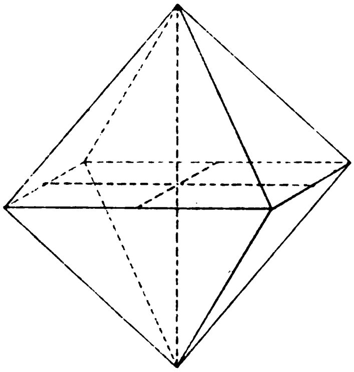


Fig: 46

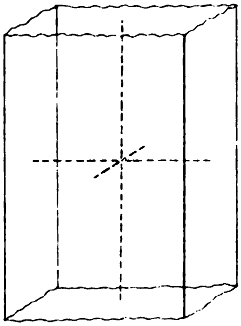


Fig: 47

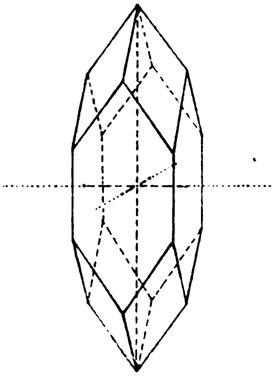


Fig: 48

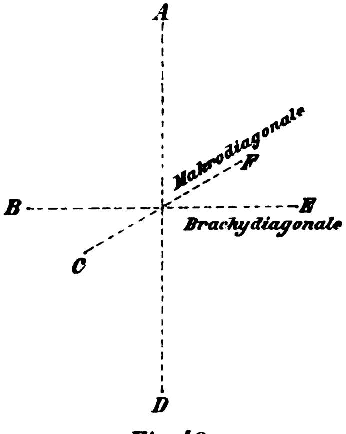


Fig: 49

Verlag von Wiegandt Hempel u. Parey in Berlin.

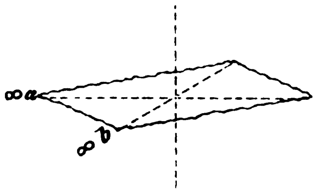


Fig: 57

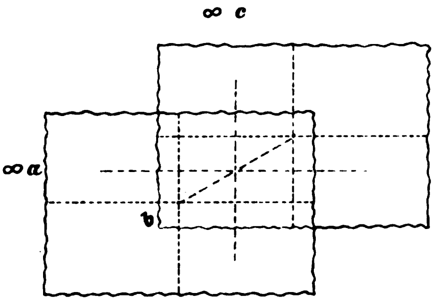


Fig: 58

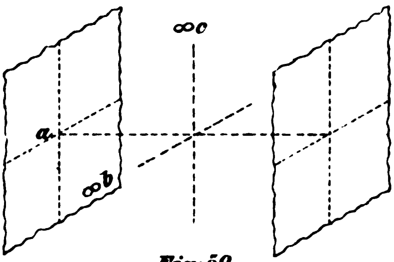


Fig: 59

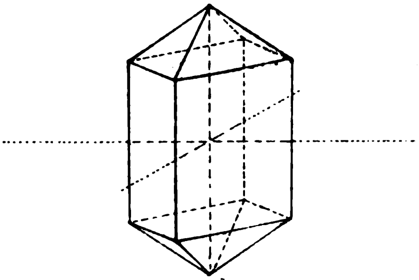


Fig: 60

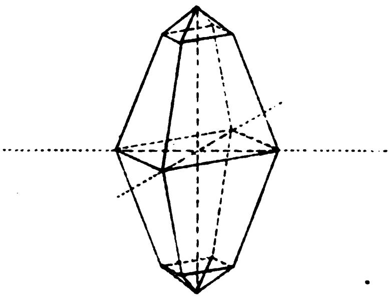


Fig: 61

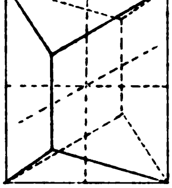


Fig: 62

Verlag von Wiegandt, Hempel u. Parey in Berlin.

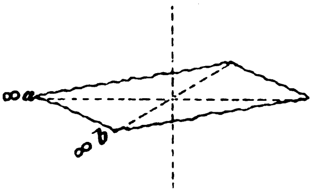


Fig: 57

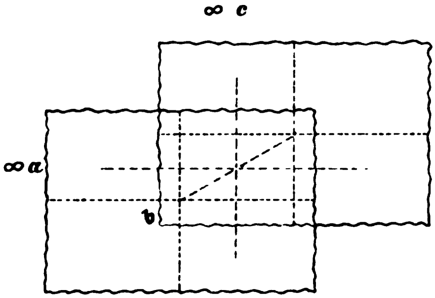


Fig: 58

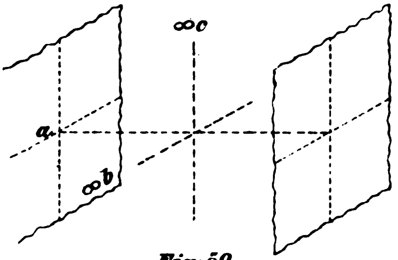


Fig: 59

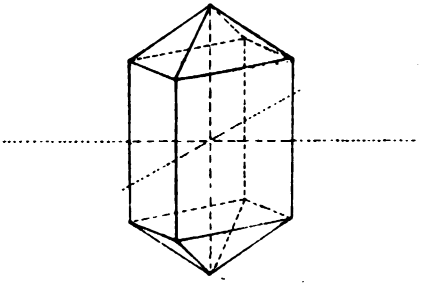


Fig: 60

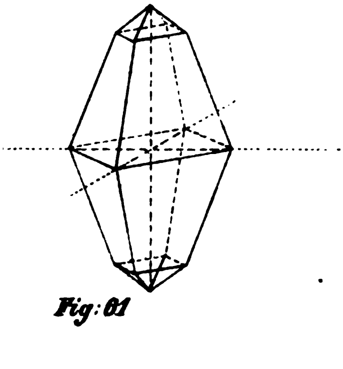


Fig: 61

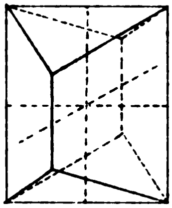


Fig: 62

Verlag von Wiegandt, Hempel u. Parey in Berlin.

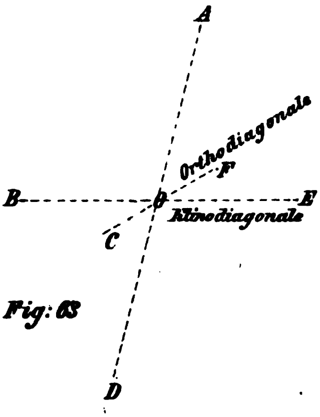


Fig: 63

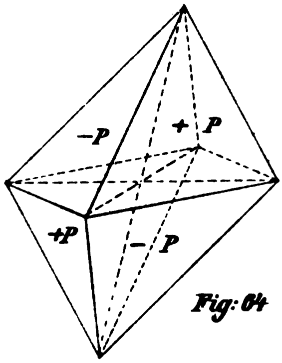


Fig: 64

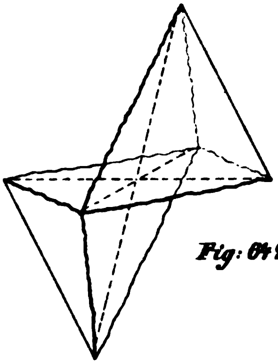


Fig: 64 a

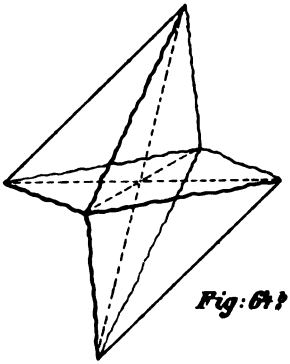


Fig: 64 b

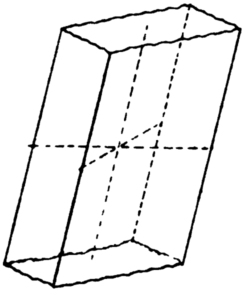


Fig: 65

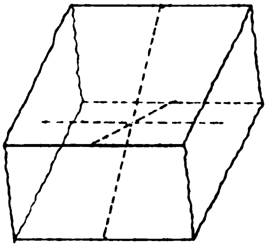


Fig: 66.

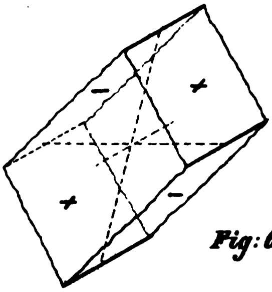


Fig: 67

Verlag von Wiegandt, Hempel u. Parey in Berlin.

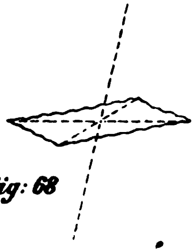


Fig: 68

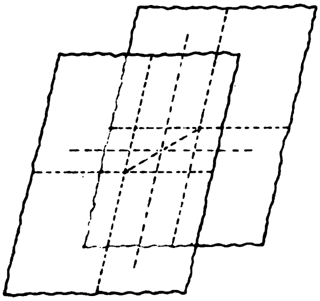


Fig: 69

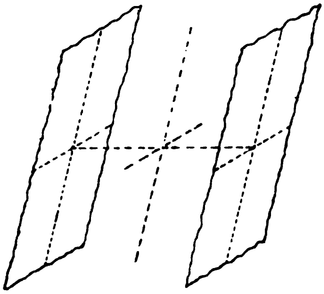


Fig: 70

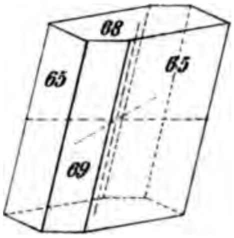


Fig: 71

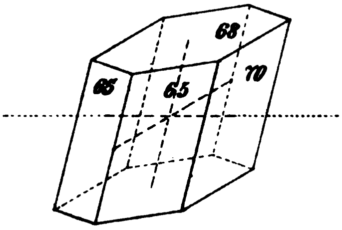


Fig: 72

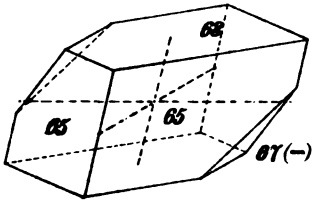


Fig: 73

Verlag von Wiegandt, Hempel u. Parey in Berlin.

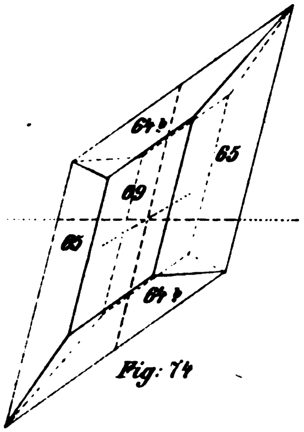


Fig: 74

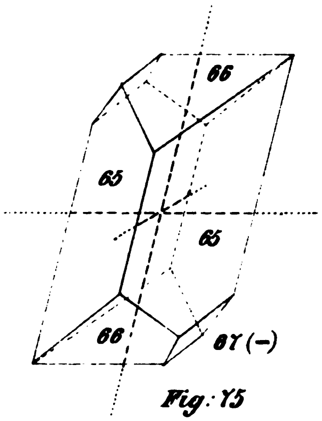


Fig: 75

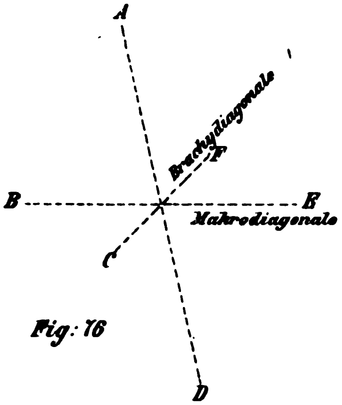


Fig: 76

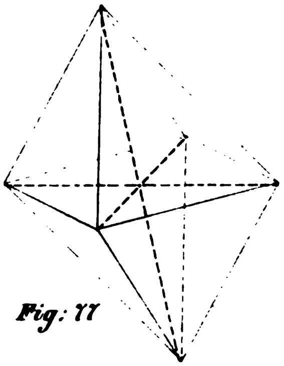


Fig: 77

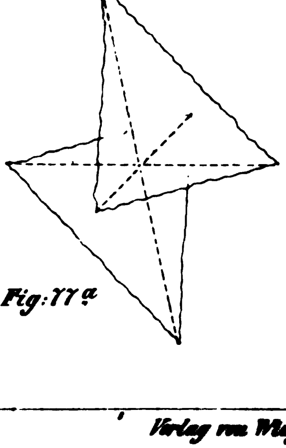


Fig: 77 a

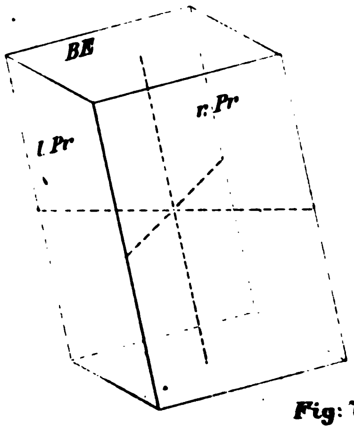


Fig: 78

Verlag von Wiegandt, Hempel u. Parey in Berlin.

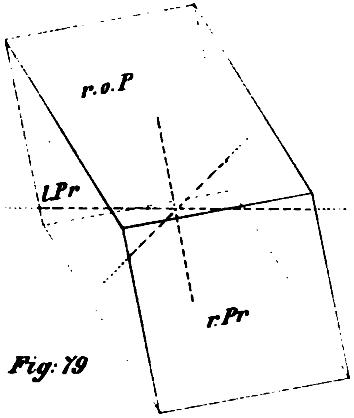


Fig: 79

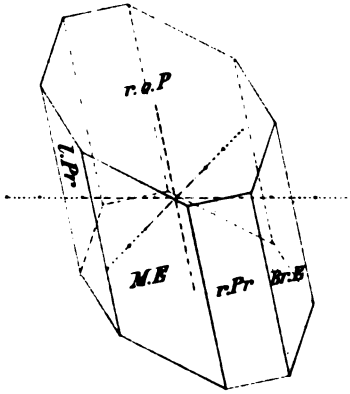


Fig: 80

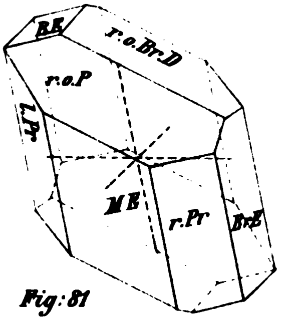


Fig: 81

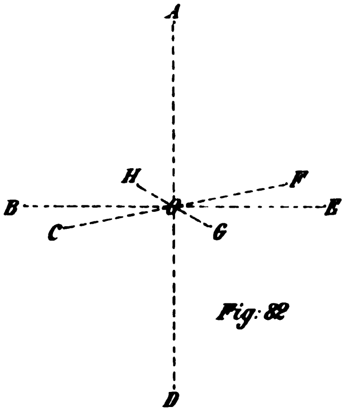


Fig: 82

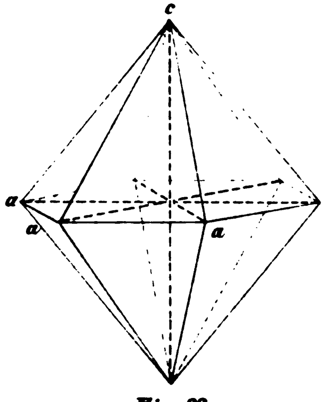


Fig: 83

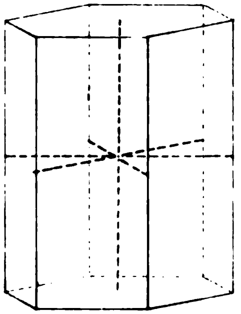


Fig: 84

Verlag von Wiegandt, Hempel u. Parey in Berlin

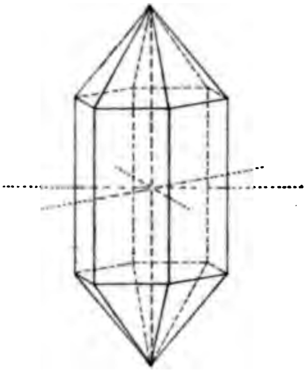


Fig: 85

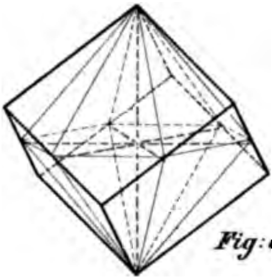


Fig: 86

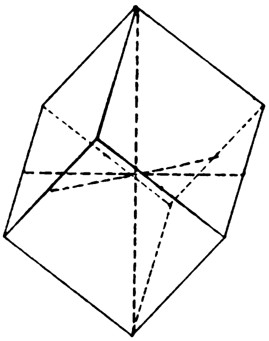


Fig: 87

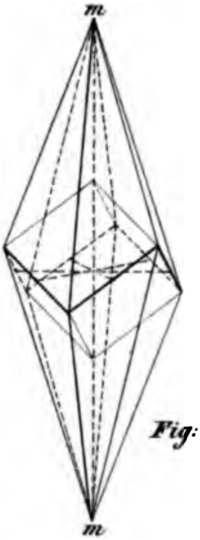


Fig: 88

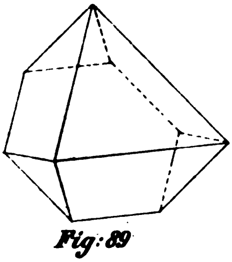


Fig: 89

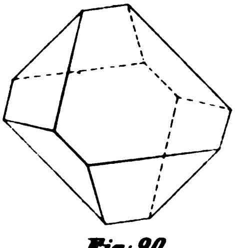


Fig: 90

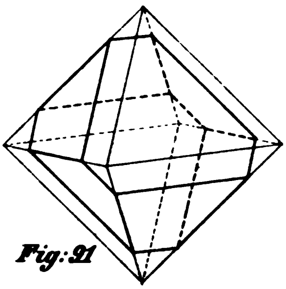


Fig: 91

Verlag von Wiegandt, Hempel u. Parey in Berlin.

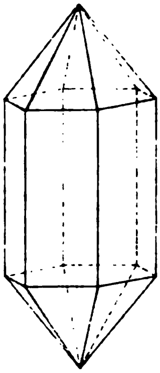


Fig: 92

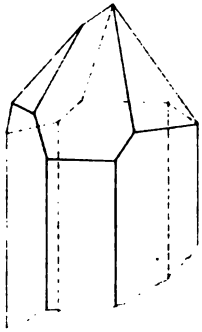


Fig: 93

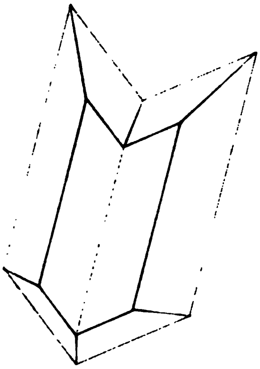


Fig: 94

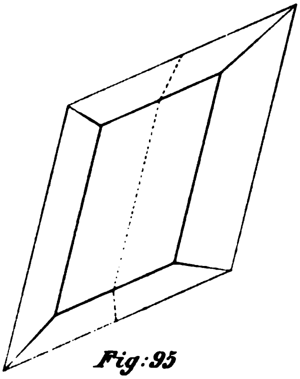


Fig: 95

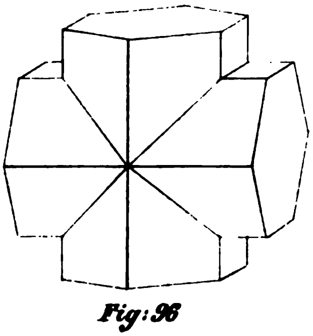


Fig: 96

Verlag von Wiegandt, Hempel u. Parey in Berlin

THE NEW YORK
PUBLIC LIBRARY
ASTOR, LENOX
TILDEN FOUNDATIONS